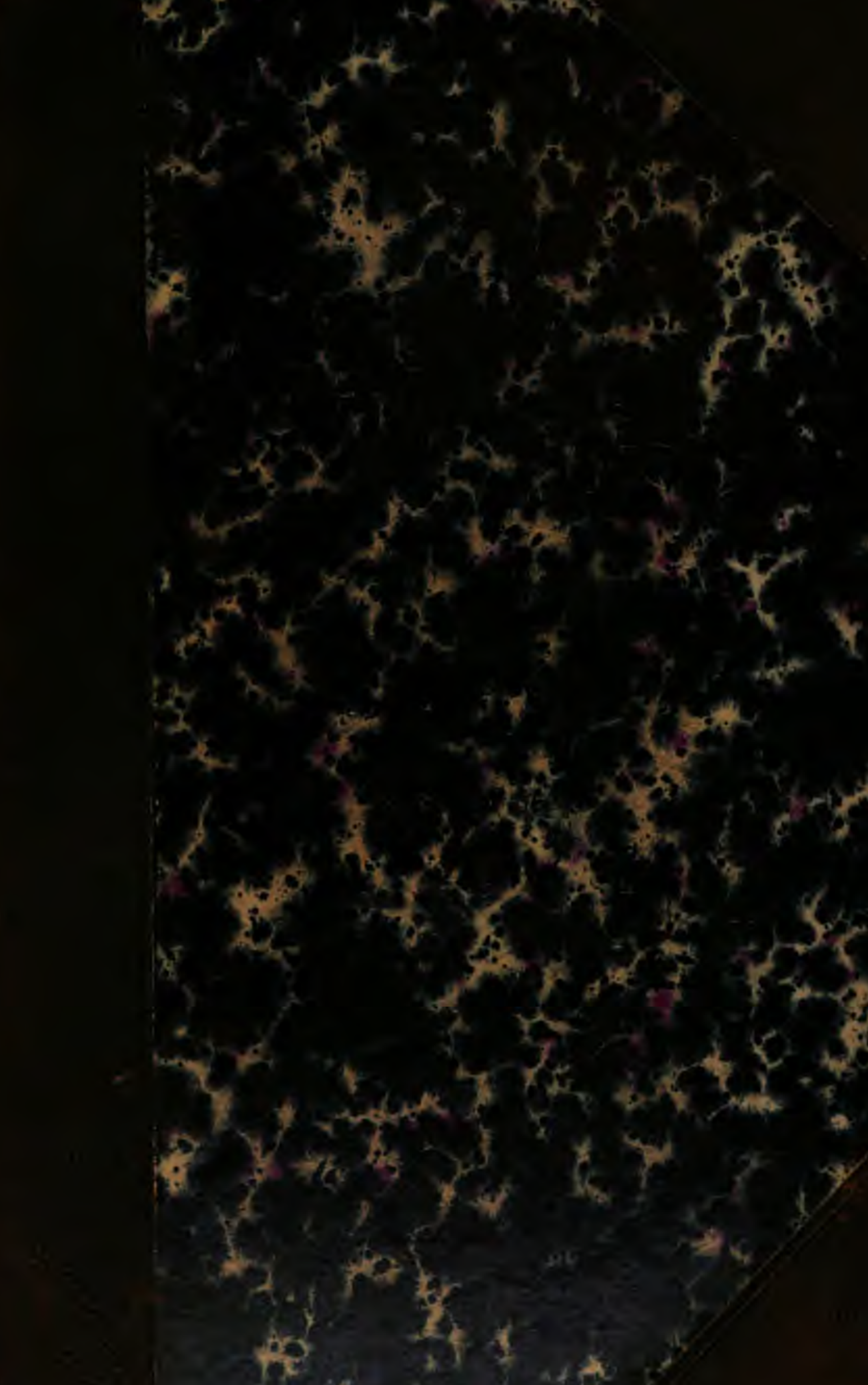
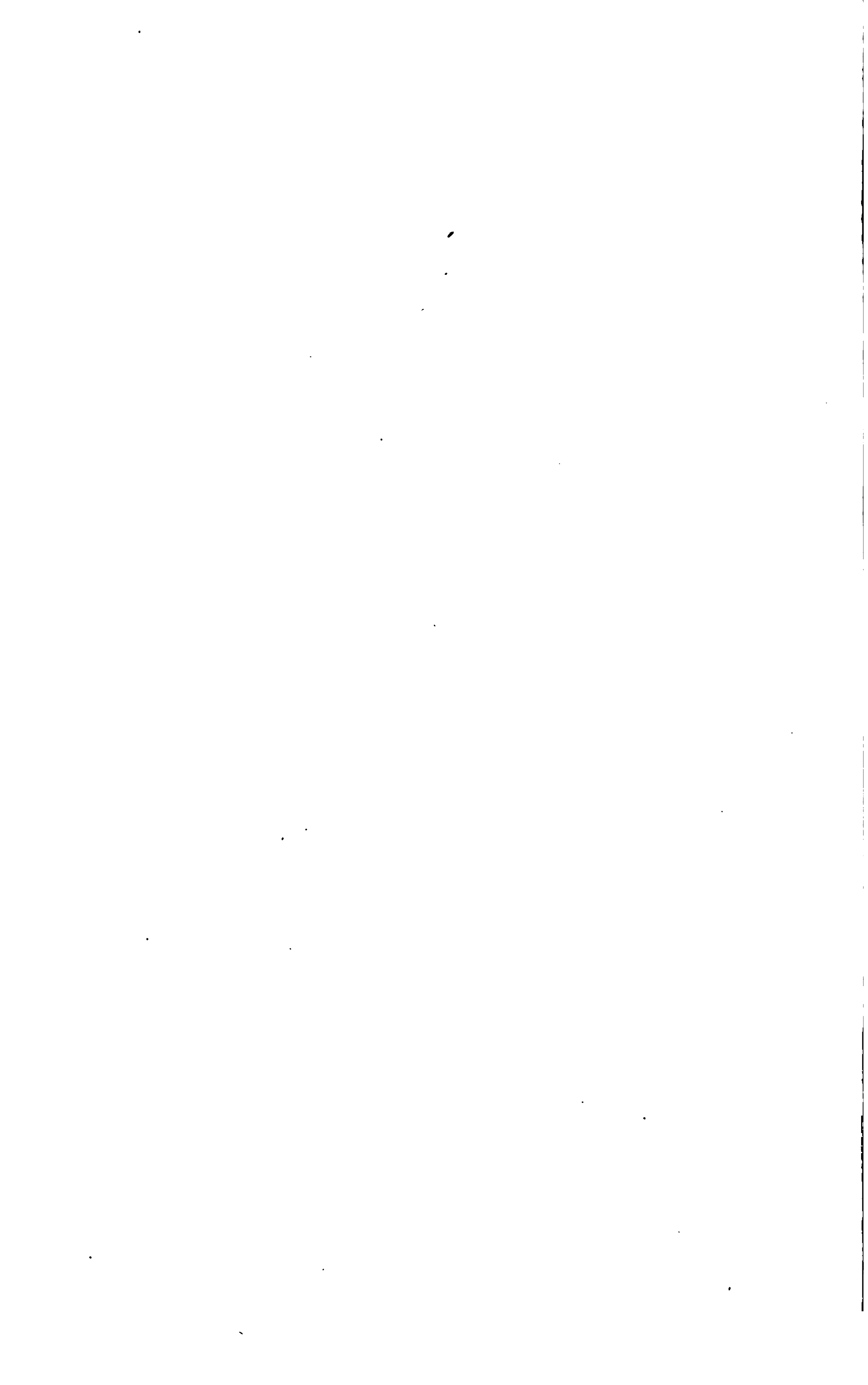


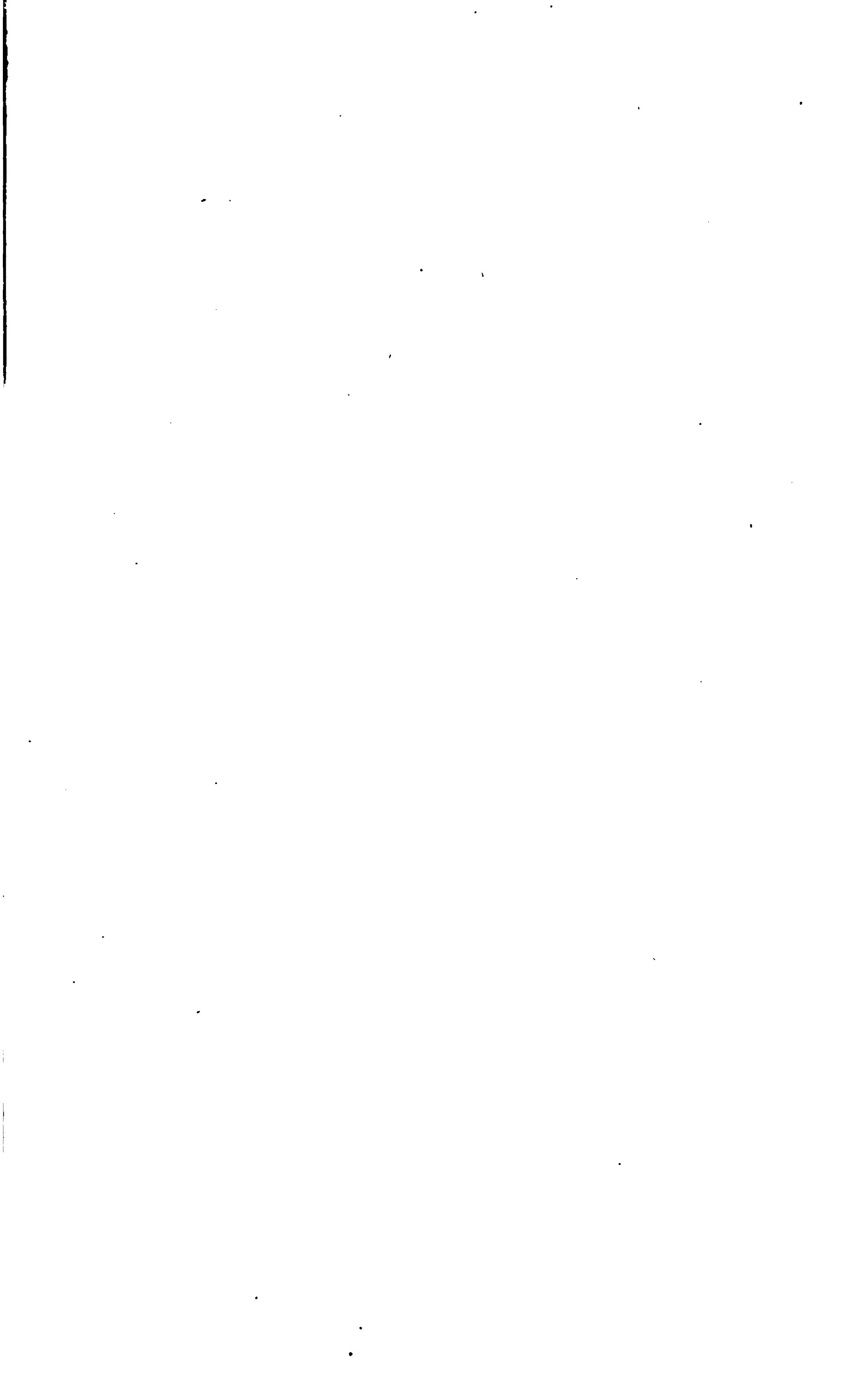

SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS













SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

HUNDERTSECHZEHNTER BAND.

WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN KLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CXVI. BAND. ABTEILUNG IIb.

JAHRGANG 1907. — HEFT I BIS X.

(3 TAFELN UND 35 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

INHALT.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

HUNDERTSECHZEHNTER BAND.

WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN KLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CXVI. BAND. ABTEILUNG II b.

JAHRGANG 1907. — HEFT I BIS V.

ERSTER HALBBAND.

(MIT 23 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN



INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. I. HEFT.

JAHRGANG 1907. — JÄNNER.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. Heftes, Jänner 1907, des CXVI. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 3 K — 3 M.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. I. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



Über Acetylderivate der Cellobiose

von

Dr. Emil R. v. Hardt-Stremayr.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Im hiesigen Laboratorium haben Skraup und König[1] aus Cellulose durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure ein kristallisiertes Acetylprodukt vom Schmelzpunkte 227° bis 228° und daraus durch Verseifen eine Biose, die Cellobiose, erhalten. Durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Acetylprodukt wurde eine Acetochlorverbindung gewonnen, welche später von Geinsperger[2] direkt aus Cellulose dargestellt wurde; beim Ersatz des Chlors durch Acetyl entstand daraus ein neues, dem ersten isomeres Acetylprodukt vom Schmelzpunkte 200°, aus welchem aber Geinsperger keine kristallisierte Biose erhalten konnte.

Ferner haben Maquenne und Goodwin[3] aus der Cellobiose selbst durch Erhitzen derselben mit essigsaurem Natron ein Acetat vom Schmelzpunkte 196° erhalten, welches sich leicht wieder verseifen ließ und beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure momentan in das isomere Acetat (Schmelzpunkt 228°) überging.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Acetate von Geinsperger (Schmelzpunkt 200°) und von Maquenne (Schmelzpunkt 196°) identisch seien; dann mußte sich aber auch das nach Geinsperger dargestellte Acetat zu einer

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1011.

[2] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 1459.

[3] Bull. soc. chim., 1904, Bd. XXXI, p. 854.

kristallisierten Biose verseifen lassen. Ferner schien es auch nicht unmöglich, daß sich das Acetat vom Schmelzpunkte 228° direkt in das isomere umwandeln lassen könnte, da ja diese Umwandlung bei Anwendung der Acetochlorverbindung als Zwischenprodukt tatsächlich erfolgt.

Ich fand nun, daß das nach Geinsperger dargestellte Acetat, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren in Form langer Nadeln konstant bei 198° schmolz, sich ohne besondere Schwierigkeiten zu einer kristallisierten Biose verseifen ließ, deren Identität mit der Cellobiose dadurch nachgewiesen wurde, daß Zersetzungspunkt, optisches Drehungsvermögen und Osazon übereinstimmten. Auch das nach Maquenne dargestellte Acetat bildet lange, weiche Nadeln und hat ebenfalls den Schmelzpunkt 198°. Die beiden Acetate sind also trotz ihrer verschiedenen Darstellungsweise identisch.

Dagegen gelang es nicht, das Acetat vom Schmelzpunkte 228° direkt in das isomere überzuführen; diese Umwandlung ist nur auf Umwegen möglich, entweder mit Benützung der Biose oder der Acetochlorverbindung als Zwischenprodukt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Cellobioseoktacetats vom Schmelzpunkte 228°.

Es wurde teils nach dem Verfahren von Skraup und König, teils nach Maquenne gearbeitet; die Ausbeute war in beiden Fällen die gleiche: etwa 2·5 *g* Reinprodukt aus 10 *g* Filtrierpapier. Doch hat die Darstellung nach Maquenne den Vorteil, daß sich dabei die Temperatur leichter regulieren läßt und daher auch bei etwas größeren Mengen keine Verkohlung eintritt.

Die Acetylierung nach Maquenne tritt aber überhaupt nur bei Beachtung eines Details ein, welches Maquenne gar nicht erwähnt. Die Mischung von Anhydrid auf Schwefelsäure, welche auf die trockene Cellulose gegossen wird, muß, um Acetylierung herbeizuführen, unter Kühlung vorgenommen werden, so daß die bei der Mischung sonst auftretende frei-

willige Erwärmung unterdrückt wird. Ist diese einmal aber eingetreten, so wird die Cellulose kaum verändert.

Das Rohprodukt wurde wiederholt aus Alkohol oder Essigester umkristallisiert und auch die Mutterlaugen weiter verarbeitet; nur die erste, meist dunkelrot gefärbte Mutterlauge ließ sich nicht zur Kristallisation bringen; wurde aber die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Äther in kaltes Wasser gegossen, so bildete sich ein flockiger Niederschlag, welcher mit dem kristallisierten Acetat nicht identisch ist (ohne Zusatz von Äther setzte sich der Niederschlag nicht ab, sondern war in feinem Zustand in der ganzen Flüssigkeit verteilt). Er ist in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol leicht löslich, fällt aber beim Erkalten nicht wieder aus. Mit wenig Chloroform verrührt, bildet er eine gallertartige Masse, nach vollständigem Trocknen ein gelbliches, leicht zerreibliches Pulver, welches keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern auch nach wiederholtem Lösen in Benzol und Ausfällen durch Ligroin, bei zirka 100° zusammensintert und sich über 200° zersetzt. Eine Analyse wurde nicht gemacht.

Analyse des kristallisierten Acetats bei 105° getrocknet:

0·2036 *g* Substanz gaben 0·3684 *g* CO_2 und 0·1038 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C	49·55	49·46
H	5·60	5·70

Darstellung der Acetochlorverbindung.

Die Darstellung wurde sowohl nach König als auch nach Geinsperger versucht. Während erstere Methode keine Schwierigkeiten bereitete, erhielt ich nach letzterer nur amorphe Produkte, obwohl ich mich schließlich ganz genau an die Angaben Geinsperger's hielt. Doch ist andrerseits kein Zweifel, daß dieser die kristallisierte Verbindung in der von ihm angegebenen Ausbeute erhalten hat; es scheinen daher noch andere Einflüsse im Spiele zu sein, die mir unbekannt blieben.

Die nach König dargestellte Verbindung schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 195°. Die Ausbeute betrug 5 bis 6 *g* aus je 10 *g* Acetat.

0·4586 *g* Substanz gaben 0·1022 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{16}Cl$	Gefunden
Cl..........	5·42	5·51

Versuche zur Darstellung der Acetochlorverbindung nach Geinsperger.

I. Geinsperger hat Einschmelzröhren mit Filtrierpapier und Essigsäureanhydrid, welches bei —15° mit Salzsäure gesättigt worden war, bei gewöhnlicher Temperatur durch 3 Wochen stehen gelassen und dadurch die kristallisierte Acetochlorcellobiose erhalten. Um Zeit zu ersparen, änderte ich zuerst sein Verfahren, indem ich die Röhren durch 10 Stunden auf 50° erhitzte. Die Röhren, welche jetzt eine braune Flüssigkeit enthielten, wurden unter Kühlung geöffnet und sonst verfahren, wie Geinsperger beschreibt.

Die braungefärbte Benzollösung gab beim fraktionierten Fällen mit Ligroin keine Kristallisation, sondern stets eine amorphe, hellbraune Masse. Diese wurde noch zweimal in Benzol gelöst und durch Ligroin ausgefällt, zeigte aber immer einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 120° und 160°. Die Substanz wurde schließlich nochmals in möglichst wenig Benzol gelöst und versucht, sie zur Kristallisation zu bringen, was aber nicht gelang.

II. Zwei Röhren wurden auf dieselbe Weise behandelt. Die Benzollösung wurde nicht mit Ligroin gefällt, sondern im Vakuum über Paraffin stehen gelassen, bis der größte Teil des Benzols abgedunstet war; dabei schied sich eine bräunliche Substanz ab, welche wieder amorph und nach dem Trocknen ein braunes Pulver war, welches unscharf zwischen 120° und 170° schmolz.

III. Bei den vorigen Versuchen wurde das Anhydrid in einem Kolben unter guter Kühlung mit Salzsäure gesättigt und erst dann in das Rohr gebracht. Jetzt wurde das Sättigen im Rohre selbst vorgenommen und eines durch 10, ein zweites durch 15 Stunden auf 40° bis 50° erhitzt. Doch wurden auch diesmal nur amorphe Produkte erhalten, welche sich von den früheren nicht wesentlich unterschieden.

IV. Da durch das Erhitzen der Rohre nicht das gewünschte Resultat erreicht worden war, ließ ich jetzt acht Einschmelzrohre durch 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach der Vakuumdestillation blieb eine dunkle, sirupartige Masse zurück, welche mit heißem Benzol aufgenommen wurde. Hierauf wurde vom Unlöslichen abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und das klare, hellbraune Filtrat nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzols mit Äther versetzt, wobei sich eine hellbraune Masse ausschied, welche unscharf zwischen 160° und 210° schmolz. Auch nach zweimaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther hatte sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich geändert.

0·6395 *g* Substanz gaben, in rauchender HNO_3 bei Gegenwart von festem $AgNO_3$ am Wasserbade gelöst und hierauf mit Wasser verdünnt, 0·0233 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Cl..........	0·90

während die kristallisierte Substanz 5·42 % Cl enthält.

V. Bei diesem Versuche hielt ich mich ganz genau an die Angaben Geinsperger's. Namentlich sah ich darauf, daß während des Einleitens von Salzsäure die Rohre gut gekühlt blieben, so daß ihre Temperatur nie über —15° stieg. Zwei so bereitete Rohre blieben bei Zimmertemperatur durch 3 Wochen liegen und wurden nach dem Öffnen wie gewöhnlich behandelt. Der Rückstand von der Vakuumdestillation wurde wieder in Benzol gelöst, durch Äther ausgefällt und diese Operationen zweimal wiederholt. Aber auch jetzt erhielt ich nur eine amorphe Substanz, welche zwischen 175° und 205° schmolz.

0·6295 *g* Substanz gaben 0·0243 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Cl..........	0·95

Darstellung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° nach Geinsperger.

Ich hielt mich im ganzen an dessen Angaben, nur verwendete ich zum Umkristallisieren Alkohol. Das Acetat schmolz schließlich konstant bei 198° und kristallisierte in schönen, langen Nadeln, während beim isomeren Acetat die Form der

Kristalle mit freiem Auge überhaupt nicht zu erkennen war, so daß die beiden Acetate schon äußerlich zu unterscheiden sind. Aus 15 *g* der Acetochlorverbindung erhielt ich zirka 10 *g* reines Acetat.

0·1718 *g* Substanz gaben 0·3115 *g* CO_2 und 0·0879 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C	49·55	49·45
H	5·60	5·72

Eine 1·32prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew. 1·49 drehte die Polarisationsebene im Mittel um den Winkel $\alpha_D = +0·60$.

Daher:

$$[\alpha]_D = +30·51.$$

Geinsperger hat $(\alpha)_D$ mit $-30·05°$ angegeben; es liegt zweifellos ein Schreibfehler vor, durch welchen Minus mit Plus verwechselt wurde.

Darstellung der kristallisierten Cellobiose aus dem Acetat vom Schmelzpunkte 198°.

Je 1 *g* Acetat wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in derselben Weise verseift, wie Skraup und König es für das Acetat vom Schmelzpunkte 228° angaben. Nach einiger Zeit begannen sich Kristalle abzusetzen, welche, bei 105° getrocknet, sich bei 180° bis 190° zu bräunen beginnen und bei zirka 228° unter Aufschäumen zersetzen; nach dem Umkristallisieren hatte sich ihr Verhalten nicht geändert. 6 *g* Acetat lieferten etwa 1·2 *g* der Biose.

0·2213 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3406 *g* CO_2 und 0·1295 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden
C	42·10	41·98
H	6·43	6·55

Drehungsvermögen der Biose.

Da die bei 105° getrocknete Biose sich nur schwer in kaltem Wasser löste, konnte die erste Ablesung erst etwa eine Stunde nach Zusammenbringen von Substanz und Wasser vorgenommen werden. Die Drehung nahm bald zu und erreichte nach zirka 10 Stunden einen konstanten Wert. Zur Kontrolle wurde dann auch die von Skraup und König dargestellte Cellobiose nochmals in Bezug auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Die Übereinstimmung war sehr gut, wie folgende Tabelle zeigt, wenn auch die Drehung durchwegs etwas niederer war als die seinerzeit von König gefundene.

Zeit nach Beginn der Lösung	Biose aus dem Acetat			
	Schmelzpunkt 198° $p = 7\cdot655$; $d = 1\cdot0307$ $l = 50\cdot85\,mm$; $t = 20°$		Schmelzpunkt 228° $p = 8\cdot38$; $d = 1\cdot034$ $l = 50\cdot85\,mm$; $t = 20°$	
	α_D	$[\alpha]_D$	α_D	$[\alpha]_D$
— St. 6 Min.	—	—	+0·725	+16·45
— » 20 »	—	—	+0·785	+17·28
— » 50 »	+0·99	+24·6	+0·92	+20·9
1 » 30 »	+1·01	+25·2	+1·085	+24·6
2 » — »	+1·02	+25·6	—	—
2 » 30 »	+1·06	+26·7	+1·21	+27·5
5 » 15 »	—	—	+1·35	+30·6
6 » — »	+1·22	+30·4	—	—
8 » — »	—	—	+1·40	+31·9
10 » 30 »	+1·30	+32·3	+1·41	+32·1
12 » 30 »	+1·30	+32·3	+1·42	+32·2
24 » — »	—	—	+1·38	+31·3
32 » — »	—	—	+1·40	+31·9

Skraup und König haben $(\alpha)_D$ nach 10 Minuten = 26·1 gefunden, das Maximum der Drehung nach 15 Stunden mit 33·7.

Osazon der Biose aus dem Acetat vom Schmelzpunkte 198°.

Es wurde nach der Vorschrift von Skraup und König dargestellt. Die braungelben Kristalle zeigten nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol den Schmelzpunkt 199°, also denselben, den Skraup und König für das Osazon der Cellobiose gefunden hatten.

0·1914 *g* Substanz gaben 18·55 *cm*³ N bei 17·5° und 726·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{24}H_{30}N_4O_9$	Gefunden
N	10·80	10·67

Darstellung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° aus der Cellobiose (nach Maquenne).

0·4 *g* Cellobiose wurden in 8 *cm*³ Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1 *g* wasserfreiem Natriumacetat durch 8 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in kaltes Wasser bildete sich ein weißer Niederschlag, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert wurde. Er hatte die Form von feinen, langen Nadeln und schmolz bei 198°. Die Ausbeute betrug 0·5 *g*.

Umwandlung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° in das Acetat vom Schmelzpunkte 228° durch Schwefelsäure.

Diese Umwandlung ist schon von Maquenne beschrieben worden, doch liegen keine näheren Angaben vor.

0·3 *g* Acetat wurden in 3 *cm*³ Anhydrid suspendiert und dann ein paar Tropfen konzentrierter H_2SO_4 zugesetzt, wobei das Acetat unter Erwärmung in

Lösung ging. Beim Eingießen in Wasser bildete sich ein gelblicher Niederschlag, welcher viermal aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei der Schmelzpunkt von 210° auf 227° stieg; es hatte sich also das andere Acetat gebildet.

Versuche zur Umwandlung des Acetats vom Schmelzpunkte 228° in das Acetat vom Schmelzpunkte 198°.

I. 0·3 *g* Acetat wurden mit 3 cm^3 Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre durch 2½ Stunden auf zirka 150° erhitzt. Dabei hatte sich alles zu einer hellbraunen Flüssigkeit gelöst, aus der sich beim Erkalten Kristalle abschieden, welche nach dem Absaugen über CaO getrocknet wurden; sie schmolzen bei 225°, waren demnach unverändertes Acetat.

II. 0·3 *g* Acetat und 3 cm^3 Anhydrid wurden durch 3 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Das Rohr enthielt hernach eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich aber auch nach vollständigem Erkalten nichts ausschied. Sie wurde daher in einer flachen Schale über CaO im Vakuum stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich Kristalle abgeschieden, welche, aus Alkohol umkristallisiert, bei 226° schmolzen.

III. Zu 0·3 *g* Acetat, das in Essigsäureanhydrid suspendiert war, wurden 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Die Masse erwärmte sich etwas, aber erst nach kurzem Erhitzen über freier Flamme trat vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen und der gebildete Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Da der Schmelzpunkt bei 226° lag, hatte sich das Acetat nicht geändert.

IV. 0·3 *g* Acetat, 4 cm^3 Anhydrid und 0·4 *g* essigsaures Natron wurden durch 2 bis 3 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei das meiste in Lösung ging. Dann wurde die Masse in kaltes Wasser gegossen und die gebildeten weißen Flocken aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 227°, also unverändertes Acetat.

V. 0·3 *g* Acetat, 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 0·4 *g* geschmolzenes essigsaures Natron wurden eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und hierauf in Wasser gegossen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 225°.

VI. 0·3 *g* Acetat, 3 cm^3 Essigsäureanhydrid und 0·4 *g* Chlorzink wurden zusammen erhitzt, wobei allmählich Lösung eintrat und zugleich die Farbe der Flüssigkeit von Gelbbraun in Dunkelrot überging. Dieselbe

wurde nach etwa 5 Minuten in Wasser gegossen, wobei sich ein dunkles Öl abschied, welches zu Boden sank und nach und nach fest wurde. Nach dem Trocknen stellte es ein braunes Pulver dar, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol seine Färbung verlor und schließlich bei 226° schmolz. Auch aus der Mutterlauge konnte ich kein anderes Produkt erhalten.

Über die Acetylierung einiger Oxycellulosen

von

Dr. Emil R. v. Hardt-Stremayr.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Bekanntlich entstehen beim Behandeln von Holz, Baumwolle, Papier etc. mit Oxydationsmitteln der Cellulose nahestehende Substanzen, welche aber im Molekül mehr Sauerstoff enthalten, als der Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ entspricht.

Ich habe nun einige dieser »Oxycellulosen« daraufhin untersucht, wie sie sich verhalten, wenn sie auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt werden, wie es von Skraup und König[1] einerseits und von Maquenne und Goodwin[2] andrerseits mit gewöhnlicher Cellulose ausgeführt worden ist.

Aus sämtlichen untersuchten Oxycellulosen wurde dasselbe Cellobioseoktacetat vom Schmelzpunkte 228° erhalten, welches auch bei der Acetylierung von gewöhnlicher Cellulose entsteht, allerdings in verschiedener Menge. Reine Cellulose gibt zirka 25% Acetylprodukt (auf das Gewicht des Ausgangsmaterials bezogen); etwa dieselbe Menge habe ich auch aus Hydralcellulose erhalten; Oxycellulose, welche mittels Salpetersäure dargestellt worden war, lieferte 16%, Oxycellulose, die durch die Einwirkung von $KClO_3$ und HCl auf Baumwolle entstanden war, gegen 10%, Acidcellulose aber nur 7%; doch

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1011.
[2] Bull. soc. chim., 1904, Bd. XXXI, p. 854.

ist die geringe Ausbeute bei dieser wohl darauf zurückzuführen, daß sie vermöge ihrer Härte der Acetylierung großen Widerstand entgegensetzt und nicht vollständig angegriffen wird.

Es ergibt sich daraus, daß alle Oxycellulosen in ihrem Molekül noch Cellobiosegruppen enthalten, aber wahrscheinlich in geringerer Anzahl als reine Cellulose.

Experimenteller Teil.

I. Oxycellulose, erhalten durch Einwirkung von $KClO_3$ und HCl auf Cellulose.

Solche Oxycellulosen sind namentlich von Vignon[1] und von Tollens[2] untersucht worden. Zur Darstellung folgte ich den Angaben von Tollens. Aus 50 *g* Baumwolle erhielt ich 42 *g* einer weißen, nach dem Trocknen sehr harten Masse, welche beim Kochen mit verdünnter NaOH eine goldgelbe Färbung annimmt, aber nur unbedeutend darin löslich ist.

Die Acetylierung geschah nach der Methode von Maquenne: 3 *g* Substanz wurden mit einem Gemisch von 12 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure, welches, ehe noch Reaktion eingetreten war, rasch auf 15° abgekühlt worden war, übergossen. Bald löste sich die Oxycellulose unter Erwärmung fast vollständig zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche noch kurz auf 100 bis 110° erhitzt und dann in Wasser gegossen wurde, wobei sich bräunliche Flocken ausschieden; sie schmolzen nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 206 bis 208°.

Es wurden nun größere Mengen auf dieselbe Weise behandelt. 40 *g* Oxycellulose lieferten ein Acetylprodukt, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht ganz 4 *g* wog und zwischen 227 und 228° schmolz.

---

[1] Bull. soc. chim., Bd. XIX, p. 791. Compt. rend. 1897, Bd. 125, p. 448, und 1903, Bd. 131, p. 588.

[2] Berl. Ber., 1901, p. 1427.

0·1370 *g* Substanz gaben 0·2476 *g* CO_2 und 0·0703 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C..........	49·55	49·29
H..........	5·60	5·74

Eine 2·495 prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew. 1·469 drehte im Eindezimeterrohr im Mittel um $\alpha_D = +1 \cdot 566$.

Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = +42 \cdot 73.$$

Geinsperger[1] fand $(\alpha)_D = 43 \cdot 64°$.

Das erhaltene Acetylprodukt ist demnach identisch mit dem, welches aus gewöhnlicher Cellulose erhalten wird.

II. Oxycellulose, dargestellt mittels Salpetersäure.

Durch Behandeln von Holz, Papier, Baumwolle etc. mit Salpetersäure[2] wurden verschiedene Oxycellulosen erhalten, welche alle in verdünnten Alkalien mehr oder weniger löslich waren und aus der Lösung durch Ansäuern wieder ausgefällt werden konnten. Die Ausbeute schwankt zwischen 35% und 90%.

Zur Darstellung folgte ich den Angaben von Tollens und v. Faber; die so gewonnene Oxycellulose war nach dem Trocknen ein weißes Pulver, welches in verdünnter Natronlauge zum Teile zu einer dicklichen Flüssigkeit löslich war; diese wurde durch wiederholte Dekantation vom unlöslichen Teile möglichst getrennt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch ein hellbrauner Niederschlag entstand, welcher abgesaugt und durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt wurde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1471 (1905).

[2] Cross und Bevan, Journ. chem. soc., *43*, p. 22, und *71*, p. 1900; Chem. News, *46*, p. 240, und *63*, p. 210. — Nastukoff, Ber. 1901, p. 3589. — Tollens und v. Faber, Ber. 1899, p. 2589. — Tollens und Lindney, Ann. d. Chem., *267*, p. 366. — Tollens und Flint, Ann. d. Chem., *272*, p. 288.

25 *g* davon wurden auf gleiche Weise wie die erste Oxycellulose acetyliert und gaben schließlich 3·8 *g* eines weißen, kristallisierten Körpers vom Schmelzpunkte 227°.

0·1682 *g* Substanz gaben 0·3046 *g* CO_2 und 0·0857 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C	49·55	49·39
H	5·60	5·70

Eine 2·47prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew. $d = 1 \cdot 48$ drehte im Mittel um $\alpha_D = +1 \cdot 57$.

$$[\alpha]_D = +42 \cdot 94°.$$

Die Substanz ist also ebenfalls Oktacetylcellobiose. Außerdem wurde aus den Mutterlaugen ein amorpher, in Essigester sehr leicht löslicher Körper gewonnen, welcher zwischen 160° und 170° schmolz, aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht wurde.

III. Hydralcellulose.[1]

Drei verstöpselte Erlenmeierkolben mit je 12 *g* Filtrierpapiermasse von Schleicher und Schüll und 30 *g* 30prozentiger H_2O_2 (Perhydrol von Merck) wurden bei gewöhnlicher Temperatur durch 52 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum blieb ein weiches, weißes Pulver zurück, welches reduzierend wirkte.

Je 8 *g* davon wurden mit einem auf 15° abgekühlten Gemisch von 30 cm^3 Essigsäureanhydrid und 4 cm^3 konzentrierter H_2SO_4 versetzt, wobei alles unter Erwärmung in Lösung ging. Beim Eingießen in Wasser fiel ein gelblicher Niederschlag aus, welcher nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 227 bis 228° schmolz. Die Ausbeute betrug

[1] Bumcke und Wolffenstein, Ber., 1899, p. 2496.

$5^1/_2\,g$ aus $24\,g$ Hydralcellulose, demnach fast dieselbe Menge wie bei reiner Cellulose.

0·2263 *g* Substanz gaben 0·4111 *g* CO_2 und 0·1153 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_{19}$	Gefunden
C	49·55	49·54
H	5·60	5·70

IV. Acidcellulose.[1]

Bumcke und Wolffenstein spalteten die Hydralcellulose durch Kali in Cellulose und sogenannte Acidcellulose; letztere erhielten sie auch durch Kochen von Cellulose mit Natronlauge und auch beim Ansäuern einer Celluloselösung in Schweitzer's Reagens wird nicht unveränderte Cellulose sondern Acidcellulose gefällt.

Zur Darstellung wählte ich letzteren Weg. 50 *g* Filtrierpapiermasse wurden in Schweitzer's Reagens gelöst und die verdünnte, klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit fast farblos erschien. Dabei schied sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus, welcher zuerst auf große Faltenfilter gebracht und dann in kleinen Partien abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde, bis im Filtrat kein Kupfer mehr nachzuweisen war.

Das Präparat war jetzt rein weiß, gallertartig und in verdünnter Natronlauge vollständig löslich. Durch Ansäuern konnte es wieder ausgefällt werden. Es wurde dann noch mehrmals mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, wobei es noch immer weich und rein weiß blieb; beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bräunte es sich aber, wurde äußerst hart und hatte schließlich hornartiges Aussehen; auch war es in Natronlauge nicht mehr löslich. [Nach Bumcke und Wolffenstein ist die Acidcellulose eine Säure, welche beim Trocknen in ihr Lacton übergeht.] Die Ausbeute betrug 90%.

---

[1] Bumcke und Wolffenstein, Ber., 1899, p. 2496.

Die Acetylierung wurde sowohl nach der Methode von Skraup als auch nach der von Maquenne versucht, doch wurden bei keiner von beiden befriedigende Resultate erzielt. Immer blieb ein großer Teil der Acidcellulose unangegriffen und verkohlte teilweise. Allerdings gelang es, die unangegriffene Substanz bei erneuter Acetylierung zum Teil in Lösung zu bringen, doch erhielt ich trotzdem aus 30 *g* Acidcellulose nur etwas über 2 *g* Reinprodukt vom Schmelzpunkte 227 bis 228°.

Auch dieses Produkt ist mit der Oktacetylcellobiose identisch. Es enthält also auch die Acidcellulose Cellobiosegruppen. Ob an der geringen Ausbeute die Konstitution oder nur die schwierige Angreifbarkeit der Substanz schuld ist, lasse ich dahingestellt.

Über abnorme Reaktionen, insbesondere bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Erich Frankl.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Theoretischer Teil.

Von Rud. Wegscheider.

Bedeutet S die Formel eines Anions, M ein Metall, A eine Alkylgruppe, Hl ein Halogen, daher SM ein Salz, AHl ein Halogenalkyl, MHl ein Halogenmetall und SA einen Äther oder Ester, so ist $MS + AHl \rightarrow MHl + SA$ die Reaktionsgleichung für die Bildung von Äthern oder Estern aus Salzen und Halogenalkylen. Nach dieser Reaktionsgleichung führt die Reaktion nicht zur Bildung freier Säuren.

Nun sind aber teils durch mich und meine Schüler, teils durch andere Chemiker wiederholt bei der Reaktion von Jodalkylen auf Salze organischer Säuren (meist bei Gegenwart von Alkoholen oder Wasser) Ergebnisse erhalten worden, die auf die Bildung von freier Säure bei der Reaktion hinweisen.

Die zur Beobachtung gelangende Erscheinung bestand häufig darin, daß bei Gegenwart von Alkoholen nicht die normalen Reaktionsprodukte erhalten wurden, sondern Stoffe, von denen bekannt war, daß sie bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren entstehen. Die normalen Reaktionsprodukte konnten durch Ausschluß von Wasser und Alkohol, in manchen Fällen auch durch Anwendung niedrigerer Temperaturen erhalten werden.

Hieher gehört die Einwirkung von Jodmethyl auf Salze von *o*-Aldehydcarbonsäuren, die normale Carbonsäureester geben sollte, aber bei Gegenwart des Alkohols nicht selten die ψ-Ester liefert, die auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Aldehydcarbonsäuren entstehen. Beobachtet sind folgende Fälle:

1. Die Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei[1] liefert in siedendem Methylalkohol den ψ-Ester, während bei Ausschluß von Methylalkohol der wahre Ester entsteht.

2. Fink[2] hat bei der Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf nitroopiansaures Silber bei 100° den ψ-Ester erhalten,[3] während v. Kušy[4] bei Zimmertemperatur den wahren Ester gewinnen konnte. Es muß übrigens hervorgehoben werden, daß in diesem Falle die Bildung des ψ-Esters nach einer Beobachtung von H. Meyer[5] nicht an die Gegenwart von Methylalkohol gebunden ist.

Eine andere Gruppe von Beobachtungen bezieht sich auf die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf ihre sauren Salze ist überwiegend die Entstehung von *a*-Estersäuren[6] zu erwarten.[7] Bei Gegenwart von Alkoholen (insbesondere bei höherer Temperatur) erhält man aber nicht selten überwiegend die *b*-Estersäuren, die normalerweise bei der Einwirkung von Alkoholen (insbesondere in Gegenwart von Mineralsäuren) auf die freien Säuren entstehen. Hieher gehören folgende Fälle:

3. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumhemipinat in Gegenwart von Methylalkohol bei 100° wurden beide isomeren Estersäuren in erheblicher Menge gebildet; dagegen konnte beim Kochen des Salzes mit Jodäthyl und Äthylalkohol im offenen Gefäße (also bei tieferer Temperatur) nur

---

1 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 706 (1892).

2 Berner Dissertation: »Über Kondensationsprodukte von *o*-Aldehydsäureamiden«. Berlin, Schade, 1895, p. 45.

3 Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 792 (1903).

4 Monatshefte für Chemie, *24*, 801 (1903).

5 Monatshefte für Chemie, *26*, 1298 (1905).

6 Nomenklatur nach Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 4329 (1902).

7 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131, 133 (1895); *18*, 630 (1897).

die *a*-Estersäure isoliert werden.[1] In diesem Falle kann das verschiedene Mengenverhältnis der Isomeren übrigens nicht bloß durch die Verschiedenheit der Temperatur, sondern auch durch die Verschiedenheit des Alkyls bedingt worden sein.

4. Saures oxyterephtalsaures Kali gibt mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° die *b*-Estersäure,[2] beim Kochen im offenen Gefäße dagegen die *a*-Estersäure.[3]

5. Saures homophtalsaures Kali gibt bei 100° mit Jodmethyl und Methylalkohol mehr *b*-Estersäure als *a*-Estersäure, ohne Methylalkohol nur *a*-Estersäure.[4]

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf saure Salze bei Gegenwart von Alkoholen wurde häufig auch die Bildung von Neutralester beobachtet, so bei der Hemipinsäure,[5] Kampfersäure,[6] Nitroterephtalsäure,[7] Oxyterephtalsäure,[8] Homophtalsäure.[9] Hieran kann die Einwirkung des Alkohols auf die gebildete Estersäure oder auf entstandene freie Säure beteiligt sein, wobei wenigstens in manchen Fällen eine katalytische Beschleunigung durch eine starke Säure, also die Bildung von Jodwasserstoff[10] aus Jodalkyl anzunehmen wäre; es kommt aber auch die Reaktion des Alkyljodids mit dem freien Carboxyl nach $X\text{—COOH}+A\text{J} \rightarrow X\text{COO}A+\text{HJ}$ in Betracht.[11] Die letztere Reaktion muß jedenfalls bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures phtalonsaures[12] und homophtalsaures[13] Kali sowie auf saures *p*-sulfobenzoesaures Silber[14] angenommen

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 91, 116, 131 (1895).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 383 (1902).

[3] Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 648 (1900); Gehringer, Monatshefte für Chemie, *23*, 384 (1902).

[4] Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 917, 945 (1903).

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 91 (1895).

[6] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *20*, 689 (1899).

[7] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 627 (1900); Piesen, Monatshefte für Chemie, *23*, 410 (1902).

[8] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 383 (1902).

[9] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 945 (1903).

[10] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131 (1895); *21*, 628 (1900).

[11] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 131 (1895).

[12] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 934 (1903).

[13] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 946 (1903).

[14] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1129 (1902).

werden, da in diesen Fällen auch bei Abwesenheit von Alkohol etwas Neutralester entsteht.

Ein Fall, in dem nicht bloß ein abnormes Reaktionsprodukt gebildet, sondern außerdem Metall durch Wasserstoff ersetzt wurde, liegt bei der *p*-Sulfobenzoesäure vor.

6. Ihr neutrales Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol die *b*-Estersäure; diese wurde auch aus der freien Säure mit Methylalkohol erhalten, während das saure Silbersalz mtt Jodmethyl ohne Methylalkohol die *a*-Estersäure gibt.[1]

7. Ebenso gibt neutrales *m*-sulfobenzoesaures Silber mit Jodmethyl und Methylalkohol die *b*-Estersäure.[2]

Die letzten Fälle bilden den Übergang zu einigen Fällen, in denen die Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Salze zweibasischer Säuren zu Estersäuren geführt hat, jedoch zu jenen Estersäuren, die auch aus den sauren Salzen mit Jodmethyl entstehen.

8. Das neutrale Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure gibt mit Jodmethyl ohne sorgfältigen Ausschluß von Wasser überwiegend die *a*-Estersäure, deren Bildung aus dem sauren Silbersalz mit Jodmethyl nachgewiesen ist,[3] während bei sorgfältigem Wasserausschluß die Bildung von Neutralester viel glatter eintritt.

9. Aus neutralem phtalonsauren Silber wurde durch Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol überwiegend die einzige bekannte (auch aus der Säure mit Methylalkohol entstehende) Estersäure, bei Abwesenheit des Alkohols dagegen glatt Neutralester erhalten.[4]

Endlich sind noch Fälle anzureihen, in denen (gänzlich oder teilweise) Ersatz des Metalles durch Wasserstoff als Ergebnis der Reaktion erscheint. Das kann z. B. als nachgewiesen gelten, wenn nach der Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Silbersalze durch Ausziehen mit Lösungsmitteln, in denen die Silbersalze fast unlöslich sind (Benzol, Äther, auch wohl Alkohol), freie Säure oder Estersäure in Lösung geht; natürlich ist darauf zu achten, ob die Säuren nicht etwa

---

[1] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1129, 1132 (1902).

[2] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1122 (1902).

[3] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1123 (1902).

[4] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 931 (1903).

erst bei der Aufarbeitung durch Verseifung der Ester entstanden sein können.

Hieher gehört der bereits erwähnte Fall 8. Die erhaltene *a*-Estersäure konnte direkt mit Äther ausgezogen werden, war also im Reaktionsprodukte nicht als Silbersalz vorhanden. Sie konnte auch nicht durch Verseifung des Neutralesters entstanden sein, da letztere Reaktion *b*-Estersäure gibt.[1] Die Entstehung der nebenbei erhaltenen freien Säure durch Verseifung kann nicht mit gleicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Bildung freier Säuren oder Estersäuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf neutrale Silbersalze bei Gegenwart von Alkoholen ist auch an folgenden Säuren beobachtet worden:

10. Nitroopiansäure.[2]
11. 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.[3]
12. Phtalonsäure.[4]
13. Homophtalsäure.[5]

Nur ist in diesen Fällen Verseifung bei der Aufarbeitung nicht mit ebenso großer Sicherheit auszuschließen.

Ferner sind anzureihen:

14. Die Bildung von Alkyläthyläthern und Blausäure aus Alkyljodiden mit alkoholischem Cyankalium;[6]

15. die Bildung von Salpetersäure bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf alkoholisches Silbernitrat;[7]

16. die Bildung des Nitro-β-Resorcylsäuremethylesters bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf das ternäre Natriumsalz (trotz Zusatz von Natriummethylat) und sekundäre Baryumsalz der Nitro-β-Resorcylsäure,[8]

17. die Bildung von inaktiver Asparaginsäure aus ihrem sauren Kalisalz mit Jodäthyl und Alkohol sowie aus ihrem neutralen Silbersalz (neben β-Estersäure);[9]

18. die Bildung freier Nitrophenole oder freien Nitroforms bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf die Silbersalze.[10]

---

[1] Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, *23*, 1125 (1902).

[2] v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 801, 803 (1903).

[3] v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 824 (1903).

[4] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 931 (1903).

[5] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 944 (1903).

[6] Markownikoff, Lieb. Ann., *138*, 363, 374 (1866); Nef, Lieb. Ann., *309*, 153 (1899).

[7] Nef, Lieb. Ann., *309*, 144 (1899); Burke und Donnan, Trans. chem. soc., *85*, 555 (1904).

[8] v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, *25*, 34 (1904).

[9] Frankl, Monatshefte für Chemie, *27*, 495, 499 (1906).

[10] Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 1075; Hantsch und Caldwell, ebendort, p. 2472 (1906).

Ich zweifle nicht, daß eine umfassendere Durchsicht der Literatur noch eine erhebliche Anzahl derartiger Fälle zu Tage fördern würde, in denen die Reaktion zwischen Halogenalkylen und Salzen mit der Bildung freier Säuren verknüpft ist.

Mögliche Ursachen der Säurebildung.

Zunächst ist leicht einzusehen, daß die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze selbst in wässeriger Lösung nicht auf Änderung der Hydrolyse beruhen kann. Zwar kann infolge der Reaktion die Konzentration der H'-Ionen steigen, da die Halogenwasserstoffsäuren zu den stärksten Säuren gehören. Ist in der Reaktionsgleichung $MS+ + AHl \rightarrow MHl + SA$ MS das Salz einer schwächeren Säure, so wird die Lösung von MS weniger H'-Ionen (oder mehr OH'-Ionen) enthalten als die Lösung von MHl.

Aber die Bildung einer erheblichen Menge freier Säure kann hiedurch nicht erklärt werden. Denn die verwendeten Salze waren entweder Salze starker Basen (Alkalisalze) oder von Basen, deren Halogensalze sehr schwer löslich sind und durch Wasser nicht zersetzt werden (Silber, Blei). Im ersteren Falle kann höchstens der durch MS hervorgebrachte Überschuß von Hydroxylionen verschwinden, aber wegen der Neutralität von MS nicht ein Überschuß von H'-Ionen entstehen. Und selbst die erwähnte Abnahme der Hydroxylionen ist unbedeutend, da sogar Alkalisalze von der Art des Phenolkaliums nur wenig (in 0·1-normaler Lösung einige Zehntelprozente) hydrolysiert sind.

Im zweiten Falle kann die Konzentration der H'-Ionen nicht über die der gesättigten Lösung von MHl zukommende steigen; diese ist wegen der Schwerlöslichkeit gering.

Das gilt schon für rein wässerige Lösungen; noch weniger kann etwa in wasserhaltigen alkoholischen Lösungen eine erhebliche Säurebildung durch Hydrolyse bewirkt werden.

Von der Änderung der tatsächlichen H'-Konzentration ist zu unterscheiden die Änderung der potentiellen H'-Konzentration, wie sie etwa beim Titrieren zum Vorschein kommt. Während eine 0·1-normale Phenolkaliumlösung durch Überführung in Phenoläther mittels Jodalkylen nur eine geringe

Änderung der tatsächlichen H·-Konzentration erleidet, ist die Titeränderung sehr bedeutend, da Phenolkalium mit Phenolphtaleïn als Indikator nahezu dieselbe Säuremenge verbraucht wie die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd, während die Reaktionsprodukte sich beim Titrieren neutral verhalten. Aber auch dieser Umstand erklärt bei Alkalisalzen höchstens eine Abnahme der Alkalität, aber nicht die Bildung freier Säure, davon ganz abgesehen, daß schon bei einer so schwachen Säure wie Essigsäure auch die Titeränderung unbedeutend wird.

Somit kann die (direkt gefundene oder indirekt erschlossene) Säurebildung nicht durch die Einwirkung der Jodalkyle auf die Salze selbst erzeugt werden, sondern muß durch andere Reaktionen hervorgerufen werden.

Als solche Reaktionen kommen bei Gegenwart von Wasser oder Alkoholen in Betracht:

I. Die Verseifung der gebildeten Ester durch Wasser, bei Sulfosäuren auch durch Alkohol nach $SA + H_2O \rightarrow SH + AOH$, beziehungsweise $SA + AOH \rightarrow SH + A_2O$.

II. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkohole nach $AOH + AHl \rightarrow HHl + A_2O$.[1]

III. Die Einwirkung von Halogenalkylen auf Wasser nach $AHl + H_2O \rightarrow HHl + AOH$ oder $2AHl + H_2O \rightarrow A_2O + 2HHl$.[2]

Die Verseifung gebildeter Sulfosäureester durch Alkohole haben Furcht und ich[3] im Falle 6 und 7 als Ursache der Säurebildung angenommen, die Verseifung von Nitronsäureestern durch Wasser Hantzsch[4] im Falle 18. In der großen Mehrzahl der Fälle kann aber die Verseifung gebildeter Ester bei der Säurebildung keine erhebliche Rolle spielen.[5]

---

[1] Vergl. Busse und Kraut, Lieb. Ann., *177*, 273 (1875).

[2] Reynoso, J. B. für 1856, p. 567.

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 1094, 1123 (1902).

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 1075 (1906).

[5] Aus diesem Grunde ist auch das Auftreten von Säurebildung im allgemeinen noch kein Beweis für eine eingetretene Esterverseifung. Hiemit soll nicht bestritten werden, daß die von Hantzsch und Caldwell (Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 2473 [1906]) angenommene Esterverseifung als wahrscheinlich zu betrachten ist.

Daher habe ich seit langem[1] die Reaktionen II und III (Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkohol oder Wasser) als Ursache der Säurebildung[2] in Betracht gezogen.[3] Für die Zulässigkeit dieser Erklärung spricht, daß in mehreren Fällen, wo Alkohol oder Wasser nicht erheblich verseifend wirken konnten, die abnormen Reaktionen durch Ausschluß dieser Reagenzien beseitigt werden konnten (Fall 1, 5, 8, 9) und daß wiederholt bei abnormem Reaktionsverlauf die Bildung von Alkyläthern nachgewiesen oder wahrscheinlich gemacht wurde.[4]

Es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß diese Reaktionen zur Erklärung der Säurebildung in jenen Fällen ausreichen, wo bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wurde. In andern Fällen aber reichen die Reaktionen II und III zur Erklärung der Säurebildung nicht aus, wenn man diese Reaktionen als unabhängig von den übrigen verlaufend ansieht, beziehungsweise nur die durch die Salze (infolge der Bindung des Jodwasserstoffes) bewirkte Verlangsamung der Gegenreaktionen in Betracht zieht. Denn die Reaktion zwischen Halogenalkyl und Alkohol verläuft bei mäßigen Temperaturen recht langsam.[5] Auf Wasser wirken Halogenalkyle allerdings rascher, aber

---

1 Monatshefte für Chemie, *13*, 706 (1892); *16*, 131 (1895).

2 Auch bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf freie Säure kann diese Reaktion den Ablauf wesentlich beeinflussen. So gibt Papaverinsäure mit Jodmethyl und Methylalkohol dieselben Körper wie mit Methylalkohol und Schwefelsäure, was durch die Bildung von HJ aus CH_3J und CH_4O erklärt werden kann (vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *23*, 390 [1902]), während unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Methylalkohol Papaverinsäure von Jodmethyl nicht angegriffen wird (Goldschmiedt und Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, *24*, 685 [1903]).

3 Die von mir bereits im Jahre 1892 bei Reaktionen mit Jodmethyl und Methylalkohol angenommene Bildung von Dimethyläther hat v. Hemmelmayr im Jahre 1904 ebenfalls zur Erklärung des Falles 16 benützt.

4 Markownikoff, Lieb. Ann., *138*, 374 (1866); Nef, Lieb. Ann., *309*, 144 ff. (1899); Burke und Donnan, Trans. chem. soc., *85*, 587 (1904); v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, *25*, 24 (1904). Bezüglich der Bildung von Jodwasserstoff vergl. Frankl, Monatshefte für Chemie, *27*, 500 (1906).

5 Villiers, Ann. chim. phys. (V.), *21*, 82, 93, 106 (1880); Oddo, Chem. Centr., 1901, II, 181, 183; vergl. auch Reynoso, Ann. Chem. Pharm., *101*, 103, 105 (1857).

doch immerhin so langsam,[1] daß z. B. der beim Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure (Fall 8) beobachtete Einfluß kleiner Wassermengen kaum erklärt werden kann.

Dazu kommt, daß sich bisweilen der Betrag der Säurebildung unter sonst gleichen Bedingungen als in hohem Maße von der Natur des organischen Salzes abhängig erwiesen hat,[2] wie insbesondere aus dem verschiedenen Verhalten des phtalonsauren und homophtalsauren Silbers gegen Jodmethyl-Methylalkohol[3] hervorgeht.

Behufs Aufklärung dieser Verhältnisse habe ich im Jahre 1904 Herrn Frankl veranlaßt, einige Versuche über die Umstände auszuführen, von denen der Betrag der Säurebildung abhängt. Diese sind im nachfolgenden experimentellen Teile beschrieben.

Ergebnis der Versuche.

Die Versuche haben ergeben, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf organische Silbersalze bei Gegenwart von Methylalkohol oder Wasser in der Regel eine Bildung von freier Säure eintritt, und zwar in größerem Maße als bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylalkohol oder Wasser ohne Zusatz von Silbersalzen. In der Mehrzahl der Fälle (Silbersalze der Essigsäure, Phtalonsäure, Kampfersäure, Benzoesäure) ist die Säurebildung bei Gegenwart wasserhaltigen Methylalkohols größer als bei Anwendung reinen Methylalkohols. Beim essigsauren Silber tritt die Säurebildung (bei Zimmertemperatur oder 55°) nur in Gegenwart von Wasser (neben Methylalkohol oder Aceton), aber nicht bei Gegenwart von Methylalkohol allein in erheblichem Umfang ein. Abweichend verhält sich 3-nitrophtalsaures Silber, bei dem der Betrag der Säurebildung nicht stark davon abhängt, ob der Methylalkohol wasserhaltig ist oder nicht.

Es ist also ein spezifischer Einfluß des im Silbersalz enthaltenen Säureradikals auf die Bildung freier Säure während

---

[1] Cain, Z. physik. Ch., *12*, 757 (1893); Villiers, Ann. chim. phys. (V.), *21*, 82, 93, 106 (1880), (VII), *29*, 570 (1903) (wasserhaltiger Alkohol); vergl. auch Reynoso, Ann. Chem. Pharm., *101*, 103 (1857).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *24*, 918 (1903).

[3] Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 931, 944 (1903).

der Reaktion vorhanden. Die Säurebildung ist daher (rein empirisch) durch die Gleichung

$$SM + AHl + A\mathrm{OH} \rightarrow S\mathrm{H} + MHl + A_2\mathrm{O}$$

auszudrücken, wie ich es bereits für die Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf opiansaures Blei getan hatte.[1]

Die Versuchsergebnisse können als katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser durch die Silbersalze aufgefaßt werden, indem man die Reaktionen $AHl + A_1\mathrm{OH} \rightarrow AA_1\mathrm{O} + \mathrm{H}Hl$ (katalytisch beschleunigt durch das Silbersalz) und $MS + \mathrm{H}Hl \rightarrow MHl + S\mathrm{H}$ annimmt. Indes ist diese Auffassung kaum ein Fortschritt in der Darstellung der Beobachtungen, da sie keine Beziehungen zu andern Erscheinungen herstellt. Dagegen scheint eine Betrachtung auf Grund der Atomtheorie etwas weiter zu führen.

Versuch einer Theorie der Säurebildung.

Nach der Atom- und Valenztheorie ist (abgesehen von den einfachsten Dissoziationen, Polymerisierungen und Additionsreaktionen) ein chemischer Umsatz überhaupt nicht vorstellbar ohne die Annahme, daß die reagierenden Molekeln in Bruchstücke zerfallen, die sich dann neu gruppieren. Der Zerfall wird in der Regel (Reaktionen, an denen nur eine Molekel beteiligt ist, ausgenommen) in den einzelnen Molekeln nicht spontan, sondern unter der Einwirkung der andern an der Reaktion beteiligten Molekeln erfolgen.

Die Neugruppierung bedingt Ortsveränderungen der Atome oder Radikale und diese können nicht mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgen. Daher wird notwendig vom Beginn der Einwirkung zwischen der zur Reaktion erforderlichen Zahl von Molekeln bis zur Vollendung der Reaktion zwischen diesen Molekeln eine kontinuierliche Reihe von Zwischenformen[2]

---

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 706 (1892); vergl. auch Bischoff, Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 2616 (1895); v. Hemmelmayr, Monatshefte für Chemie, *25*, 23 (1904).

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 380, 382 (1900); Z. f. physik. Ch., *38*, 306 (1900).

durchlaufen. Diese Zwischenformen sind dem Wesen der Sache nach in der Regel von existenzfähigen chemischen Individuen verschieden. Die Annahme dieser Zwischenformen kann in keiner Weise vermieden werden, auch nicht durch die Annahme, daß die reagierenden Molekeln zuerst eine Additionsverbindung (Kekulé's Polymolekel) geben. Denn bei der Umlagerung oder dem Zerfall der Polymolekel in andere als die Ausgangsstoffe müssen notwendig Zwischenformen auftreten.

Auf Grund dieser allgemeinen Auffassung kann man sich im vorliegenden Falle folgende besondere Vorstellung bilden.

Es soll zunächst angenommen werden, daß das undissoziierte Salz reagiert. Diese Annahme ist jedenfalls wahrscheinlich, wenn das reagierende Salz unlöslich ist (bei Abwesenheit eines ionisierenden Lösungsmittels sogar fast unvermeidlich), kommt aber selbst für in Alkohol gelöstes Silbernitrat in Betracht.[1]

Die Einwirkung der Halogenalkyle auf Salze wird wohl in erster Linie durch das Streben nach Bildung der Halogenmetalle bewirkt. Man darf sich daher vorstellen, daß die Annäherung der Halogenalkylmolekel an die Salzmolekel in der Weise erfolgt, daß das Halogenatom sich dem Metallatom nähert und mit ihm in Wechselwirkung tritt.[2] Das in Bildung begriffene Halogenmetall trennt also gewissermaßen das Säureradikal von dem Alkyl. Wenn die im Entstehen begriffene Halogenmetallmolekel rasch verdrängt werden kann, so steht dann der Bildung des normalen (d. h. des durch Austausch des Metalles gegen Alkyl entstehenden) Esters oder Äthers nichts im Wege. Ist das aber nicht der Fall, so stößt die Bildung

---

[1] Burke und Donnan, Trans. chem. soc., *85*, 584 (1904).

[2] In einer gewissen Verwandtschaft zu dieser Annahme steht die nach Niederschrift dieser Zeilen veröffentlichte Annahme von Scholl und Steinkopf (Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 4398 [1906]), daß die von ihnen sowie von Hantzsch und Caldwell (Ber. der Deutschen chem. Ges. *39*, 2473 [1906]) dargestellten Molekelverbindungen von Silbernitrat mit organischen Halogenverbindungen mindestens zum Teile durch die Affinität des Halogens zum Silber zusammengehalten werden. Für die folgenden Betrachtungen ist die Existenz solcher Additionsverbindungen unwesentlich; sie sind aber insoweit von Interesse, als sie über die zwischen den Atomen tätigen Kräfte Aufschluß geben.

des normalen Esters auf ein Hindernis. Dieses Hindernis vermindert die Geschwindigkeit des letzten Stadiums der Esterbildung, nämlich der Vereinigung des Säureradikals mit dem Alkyl.

In diesem Zeitpunkte sind das Alkyl und das Säureradikal durch das Halogen, beziehungsweise Metall nicht mehr oder nur schwach gebunden oder, mit anderen Worten, sie sind vorübergehend in einem annähernd freien Zustande, der mit dem sogenannten Status nascendi identisch ist. Kann nun das freie Alkyl (oder das freie Säureradikal) rasch eine andere Reaktion eingehen, so wird ein abnormer Reaktionsverlauf möglich; es tritt, um einen von Bischoff[1] eingeführten Ausdruck zu benützen, eine Ausweichreaktion ein. Der Betrag der abnormen Reaktion wird davon abhängen, wie sich die durch die räumliche Lage des gebildeten Halogenmetalles verminderte Geschwindigkeit der Vereinigung des Säureradikals mit dem Alkyl zu der Geschwindigkeit verhält, mit der das freie Alkyl oder Säureradikal andere Reaktionen eingehen kann. Es ist noch zu betonen, daß die einzelnen in Reaktion befindlichen Molekelgruppen sich nicht alle gleich verhalten werden.[2]

Schematisch kann diese Auffassung etwa in folgender Weise dargestellt werden, wo ausgezogene Striche normale Valenzbindungen in chemischen Verbindungen, punktierte Linien durch die beginnende Wechselwirkung gelockerte Bindungen bedeuten, während zwischen den durch eckige Klammern eingeschlossenen Atomen oder Atomgruppen die Herstellung einer neuen Bindung im Zuge ist:

$$\text{I.} \quad A—Hl + M—S \rightarrow A \ldots [Hl\ M] \ldots S.$$

Bei normaler Reaktion folgt hierauf

$$\text{II.} \quad \overset{\nearrow}{A} \ldots [\underset{\downarrow}{Hl}\ \underset{\downarrow}{M}] \ldots \overset{\nwarrow}{S} \rightarrow Hl—M + A—S.$$

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *30*, 2479 (1897); *32*, 1749 (1899).

[2] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 379 (1900); Z. f. physik. Ch., *34*, 304 (1900).

Hindert aber $[Hl\ M]$ die Vereinigung von A und S derart, daß A leichter einen Wasserstoff einer andern Molekel verdrängt, so tritt folgendes ein:

II. $A...[Hl\ M]...S + XH \rightarrow ...[Hl\ M]...S + AX + H...$

III. $...[Hl\ M]...S + ...H \rightarrow Hl - M + H - S.$

Reagiert das Metallsalz in ionisierter Form, so ist Gleichung I zu ersetzen durch

$$A - Hl + \dot{M} \rightarrow A...[Hl\ \dot{M}]\ \ (\rightarrow \dot{A} + MHl\ [1]).$$

Der Komplex $A...[Hl\ \dot{M}]$ (oder das Ion $\dot{A}$) kann sich dann sowohl mit dem Säureion des Metallsalzes als mit andern vorhandenen Molekelarten nach Maß der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten umsetzen.

Diese Auffassung unterscheidet sich grundsätzlich von den Erklärungsversuchen, wie sie meist in der organischen Chemie für abnorme Reaktionen üblich sind, dadurch, daß sie keine einer bestimmten Strukturformel entsprechenden Zwischenprodukte annimmt. Denn $A...[Hl\ M]...S$ oder $A...[Hl\ \dot{M}]$ sind

---

[1] Die Annahme, daß aus Halogenalkyl und Metallsalz sich zuerst Alkylion bildet und letzteres dann mit Hydroxylion oder Wasser reagieren kann, ist kürzlich an der Hand der Reaktion zwischen C_2H_5Br und $AgNO_3$ von Euler (Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 2733 [1906]) aufgestellt worden. Ich stimme bezüglich der Möglichkeit dieser Annahme mit Euler überein, halte es aber im Hinblick auf im folgenden zu besprechende Fälle nicht für tunlich, anzunehmen, daß das Alkyl bei Reaktionen zwischen Halogenalkyl und Metallsalzen allgemein als Ion auftritt. Diesbezüglich sei auch an die Beobachtung von Burke und Donnan (Trans. chem. soc., *85*, 578 [1904]) erinnert, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der bimolekularen Reaktion zwischen C_2H_5J und $AgNO_3$ bei gleicher C_2H_5J-Konzentration mit steigendem Silbergehalt zunimmt. Diese Zunahme ist, wie schon erwähnt, vielleicht mit der Annahme verträglich, daß undissoziierte $AgNO_3$ reagiert, aber schwerlich mit der Annahme, daß die Ag-Ionen allein auf das Halogenalkyl einwirken und dadurch Alkylionen erzeugen.

Euler betrachtet die Annahme des Auftretens von Alkylionen als notwendig. Zu dieser Auffassung gelangt er, weil er die Helmholtz'sche Anschauung von der Natur der Valenzkräfte zu Grunde legt. Aber diese Anschauung ist nicht bewiesen; ja es ist sogar zweifelhaft, ob die qualitativen Unterschiede, welche Bindungen zwischen verschiedenen Elementen aufweisen, auf diesem Wege erklärt werden können.

nur Symbole für im Verlaufe der Reaktion eintretende, in steter Veränderung begriffene Zustände; insbesondere ist $A...[Hl\,M]...S$ durchaus verschieden von einer isolierbaren Valenz- oder Molekelverbindung $AS.Hl\,M$ oder $AHl.MS$.

Aus diesem Grunde, aber auch in anderer Beziehung, unterscheidet sich die hier entwickelte Auffassung von jener, die Nef[1] für die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbersalze entwickelt hat. Nach Nef ist die Säurebildung das primäre, indem das Halogenalkyl in Jodwasserstoff und Alkylen oder Alkyliden zerfällt; der Jodwasserstoff zersetzt dann das Silbersalz und das Alkylen addiert Alkohol. Nef nimmt also eine Reaktion als die primäre an, die tatsächlich unter den Versuchsbedingungen bei Hinweglassung der Salze nicht oder nicht in dem erforderlichen Umfang eintritt. Die Bildung des Halogenmetalles, welche offenbar das die Reaktion erzwingende Moment bildet, ist nach Nef eine nebensächliche Folgewirkung. Es scheint mir nicht zweifelhaft, daß eine Auffassung, welche das Bildungsbestreben des Halogenmetalles als das primäre hinstellt, sich den Tatsachen ungezwungener anschließt.[2]

Hienach nehme ich für die Säurebildung bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze, soweit sie nicht durch die direkte Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkohol oder Wasser erklärt werden kann, folgendes an. Das Alkyl im Status nascendi, welches sich nur langsam mit dem Säureradikal vereinigen kann, reagiert auch mit dem Wasser oder Alkohol; die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist natürlich verschieden von der Geschwindigkeit des Halogenalkyls auf Wasser oder Alkohol. Diese Reaktion des Alkyls im Status nascendi liefert den Wasserstoff, der mit dem Säureradikal die freie Säure liefert.[3] Als Folge dieser Auffassung ergibt sich,

---

[1] Lieb. Ann., *309*, 141 (1899).

[2] Zur Nef'schen Theorie vergl. insbesondere Burke und Donnan (Trans. chem. soc., *85*, 562, 566 [1904]).

[3] Die Bildung von freiem Jodwasserstoff bei Gegenwart schwacher Säuren wird natürlich hiedurch nicht erklärt, sondern beruht auf der direkten Einwirkung von Jodalkyl auf Alkohol oder Wasser. In der Tat wurde sie nur bei langem Erhitzen beobachtet.

daß sowohl die Natur des Metalles als die des Halogens auf die Säurebildung von Einfluß sein muß, da die Behinderung der normalen Reaktion von beiden abhängen muß. Bei gleichem Metall und Halogen muß aber auch die Natur des Säureradikals (wie es experimentell gefunden wurde) und die des Alkyls von Einfluß sein. Denn wie stark die normale Reaktion durch das sich bildende Halogenmetall behindert wird, muß notwendig von der Konfiguration des Säure- und Alkylrestes abhängen.

Demgemäß wird anzunehmen sein, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf phtalonsaures Silber die Vereinigung des CH_3-Restes mit dem Phtalonsäurerest stark erschwert ist, so daß die Ausweichreaktion mit Methylalkohol in beträchtlichem Umfang eintritt, während beim homophtalsauren Silber die Vereinigung der beiden Reste leicht vor sich geht (leichter als die Ausweichreaktion). Beim essigsauren Silber tritt die Vereinigung des Säurerestes mit dem Alkyl so rasch ein, daß die Reaktion des Alkyls mit dem Methylalkohol nicht erheblich eintritt, aber doch nicht rasch genug, daß nicht die Reaktion des Methylrestes mit Wasser eintreten könnte. Die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylgruppe mit Alkohol und Wasser zeigt sich auch bei den meisten andern Reaktionen mit Silbersalzen dadurch, daß die Säurebildung bei Gegenwart von Wasser stärker auftritt als bei reinem Methylalkohol. Erst wenn die Hemmung der Esterbildung sehr stark ist (3-Nitrophtalsäure), verwischt sich der Einfluß des Wasserzusatzes.

Abnorme Reaktionen zwischen Metallsalzen und Halogenalkylen.

Diejenigen Forscher, welche die Rolle der Atomhypothese möglichst einzuschränken bestrebt sind, werden sich naturgemäß Vorstellungen von der Art der hier entwickelten gegenüber ablehnend verhalten. Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Thermodynamik auf dem Gebiete der organischen Chemie für die Beantwortung der Frage: »Welche Produkte können aus gegebenen Stoffen erhalten werden?« so gut wie nichts leistet. Denn die von ihr gegebene Antwort, daß Umwandlungen (bei konstanter Temperatur) nur unter Verminderung der freien Energie eintreten, ist meistens so gut wie unbrauchbar, da nicht nur die einschlägigen freien Energien gewöhnlich unbekannt sind, sondern auch die Reaktionen in der Regel nicht bis zum Minimum der freien Energie fort-

schreiten (Ostwald's Gesetz der Umwandlungsstufen); ausschlaggebend sind meist die von der Thermodynamik völlig unbestimmt gelassenen Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen.

Daher ist die Atomhypothese bisher fast das einzige Denkmittel, welches in der organischen Chemie verschiedenartige Beobachtungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen gestattet. Auch die im vorigen Abschnitt entwickelte Vorstellung von der Behinderung der normalen Reaktion durch das in Bildung begriffene Halogenmetall leistet diesbezüglich immerhin etwas.

Die »Ausweichreaktion« muß nämlich nicht immer darin bestehen, daß das Alkyl im Status nascendi mit Alkohol oder Wasser reagiert. Vielmehr kann auch das Alkyl mit dem Säurerest selbst reagieren, sei es, daß das Alkyl in den Säurerest an einer andern Stelle als am Sitze des Metallatoms eintritt oder umgekehrt der Säurerest in das Alkyl an einer abnormen Stelle; dafür ist nur notwendig, daß diese Reaktionen rascher gehen als die normale.

So können beispielsweise folgende Reaktionen aufgefaßt werden:

1. Die bereits erwähnte, von H. Meyer beobachtete Bildung von Nitroopiansäure-ψ-Methylester aus nitroopiansaurem Silber bei Ausschluß von Alkohol und Wasser. Zwischen den freien oder lose gebundenen Radikalen tritt folgende Reaktion ein:

$$C_8H_7O_4N\left\langle\begin{matrix}COH\\COO\end{matrix}\right. + CH_3 \rightarrow C_8H_7O_4N\left\langle\begin{matrix}\overset{\diagup OCH_3}{C-H}\\COO\end{matrix}\right. \rightarrow C_8H_7O_4N\left\langle\begin{matrix}CH(OCH_3)\\CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Diese Auffassung ist auf die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von Ketonsäuren übertragbar, wenn die Annahme von H. Meyer[1] richtig ist, daß die so entstehenden Ester ψ-Ester sind.

2. Die merkwürdige Kernmethylierung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Silbersalze aromatischer Oxysäuren[2] und der Malonsäure, die auf Veranlassung von Herzig und Wenzel von Altmann, Graetz und Batscha

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1180 (1904).

[2] Bei diesen Salzen liegt keine Veranlassung vor, ihnen eine abnorme Konstitution (vergl. Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 3098 [1906]) zuzuschreiben.

untersucht worden ist.[1] Neben dem gewöhnlichen Ester entstehen freie Säure und in entsprechender Menge der Ester einer Säure, die durch Ersatz von am Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Methyl entstanden ist. Hier ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Methylgruppe im Status nascendi den normalen Ester bildet und im Ester kernmethylierend wirkt, von gleicher Größenordnung sind, während die Kernmethylierung in der freien Säure oder im Silbersalz viel langsamer eintritt. Infolgedessen tritt zum Teil normale Esterbildung ein; zum andern Teil aber hat man folgenden Reaktionsablauf, wobei in den Formeln X den nach Abzug des Carboxyls und der vertretbaren Kernwasserstoffe bleibenden Rest, Hm die vertretbaren Kernwasserstoffe bedeutet:

$$1.\quad X\Big\langle\substack{Hm\\ COOAg} + CH_3J \rightarrow X\Big\langle\substack{Hm\\ COO...[AgJ]...CH_3}$$

$$2.\quad mX\Big\langle\substack{Hm\\ COO...[AgJ]...CH_3} + X\Big\langle\substack{Hm\\ COOCH_3} \rightarrow m\,AgJ + mX\Big\langle\substack{Hm\\ COOH} +$$

$$+ X\Big\langle\substack{(CH_3)m\\ COOCH_3}$$

m ist bei der Phloroglucincarbonsäure 2, bei der Methylphloroglucincarbonsäure und β-Resorcylsäure 1. Wie die Formeln für die Malonsäure abzuändern sind, ist leicht ersichtlich.

Auf diesen Fall ist die bereits erwähnte, von Euler für die Einwirkung von $AgNO_3$ auf C_2H_5Br gegebene Auffassung, derzufolge zuerst das Alkylion entsteht, nicht anwendbar. Denn dieses würde wohl mit dem Säureion reagieren, und zwar an jener Stelle, wo letzteres seine elektrische Ladung hat, also an der Carboxylgruppe, aber nicht mit dem Ester unter Kernmethylierung. Es müßten also die normalen Ester entstehen, und zwar ausschließlich, da sie beständig sind und sich nicht umlagern.

3. Es liegt nahe, diese Auffassung auch auf die Kernalkylierung der mehrwertigen Phenole durch Jodalkyl und Kali[2] auszudehnen. Sie wäre im Prinzip zu formulieren durch

$$\underset{H}{\langle\ \rangle}OK + CH_3J \rightarrow \underset{H}{\langle\ \rangle}O...[KJ]...CH_3 \rightarrow KJ +$$

$$+ \underset{H\ \ CH_3}{\langle\ \rangle}O \qquad \left(\text{oder}\ \underset{CH_3}{\langle\ \rangle}OH\right)$$

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 219 (1901); *23*, 106 (1902); *24*, 114 (1903).

[2] Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, *9*, 217 (1888) u. s. w.

4. Die Entstehung von Nitrokörpern aus Silbernitrit, von sulfosauren Salzen aus Alkalisulfiten (unter Annahme der symmetrischen Formel der Sulfite, die keineswegs entscheidend widerlegt ist), von Sulfonsäureestern aus Silbersulfit, von Isonitrilen aus AgCN mit Alkyljodiden kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, daß das in Bildung begriffene Metalljodid den Eintritt des Alkyls an der normalen Stelle verhindert; daher lagert sich das Alkyl an Stickstoff oder Schwefel an, indem es zugleich die Wertigkeit dieser Elemente ändert:

$$\mathrm{O{=}N{-}O\ldots[AgJ]\ldots}A \rightarrow \mathrm{AgJ+O{=}\underset{\underset{\textstyle A}{|}}{N}{=}O}$$

$$\mathrm{KO{-}\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{S}{-}O\ldots[KJ]\ldots}A \rightarrow \mathrm{KO{-}\underset{\underset{\textstyle A}{|}}{\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{S}}{=}O+KJ}$$

$$A\mathrm{\ldots[JAg]\ldots O{-}\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{S}{-}O\ldots[AgJ]\ldots}A \rightarrow \mathrm{AgJ+O{=}\underset{\underset{\textstyle A}{|}}{\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{S}}{-}O\ldots[AgJ]\ldots}A$$

$$\rightarrow \mathrm{2\,AgJ+O{=}\underset{\underset{\textstyle A}{|}}{\overset{\overset{\textstyle O}{\|}}{S}}{-}O}A$$ [1]

$$\mathrm{N{\equiv}C\ldots[AgJ]\ldots}A \rightarrow \mathrm{\underset{\underset{\textstyle A}{|}}{N}{\equiv}C+AgJ}$$

Daß man aus Cyankalium und Alkyljodiden die Nitrile erhält, wäre unter Voraussetzung der Formel $M{-}\mathrm{C{\equiv}N}$ für die Metallcyanide darauf zurückzuführen, daß das sich bildende Jodkalium der normalen Reaktion einen kleineren Widerstand entgegensetzt als Jodsilber. Eine andere denkbare Auffassung dieses Unterschiedes wird später erwähnt werden.

Ich führe diese Fälle an, um zu zeigen, daß die hier benützte Auffassung auf sehr verschiedenen Gebieten verwendbar ist. Es soll damit nicht gesagt werden, daß eine andere Auffassung dieser Reaktionen, nämlich die Annahme einer Anlagerung von Halogenalkyl an Stickstoff,[2] Schwefel[3] oder Kohlenstoff[4] nicht ebenso brauchbar sei.

---

[1] Daß die zweite Stufe normal verläuft, ist begreiflich, da die Bindung eines zweiten Alkyls an Schwefel sein Achtwertigwerden erfordern würde, was jedenfalls noch schwerer geht als die normale Reaktion.

[2] Michael, J. pr. Ch., N. F., *37*, 521 (1888); Brühl, Ber. der Deutschen chem. Ges., *31*, 1353 (1898); Kaufler und Pomeranz, Monatshefte für Chemie, *22*, 492 (1901).

[3] Michael, J. pr. Ch., N. F., *37*, 519 (1888).

[4] Vergl. Wade, Chem. Centr., 1902, I, 1050.

Die Ausweichreaktion kann auch in anderer Weise stattfinden, z. B. so, daß die Alkyle und die Säureradikale sich polymerisieren.

Ein sehr charakteristisches Beispiel dafür ist die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Dibrommalonsäureester.[1] Nach

$$\begin{matrix} AS\ldots[NaBr]\cdot \\ AS\ldots[NaBr]\cdot \end{matrix}\cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow A_2S_2 + 2\,NaBr + [C(CO_2C_2H_5)_2]_2$$

erhält man Äthyldisulfid und Dicarbintetracarbonsäureester. Die beiden Merkaptanreste entstehen in nächster Nähe und vereinigen sich sofort, wodurch dann für die andern Reste ebenfalls nur die Polymerisierung übrig bleibt.

Ein besonders bemerkenswerter Fall kann eintreten, wenn neben dem Salz die freie Säure vorhanden ist. Dann kann das Alkyl mit der freien Säure unter Bildung des normalen Esters oder Äthers reagieren, so daß der normale Ester als Ergebnis einer Ausweichreaktion erscheint.

So kann die auffallende Beobachtung von Herzig und Wenzel[2] aufgefaßt werden, daß beim Phloroglucin die in alkalischer Lösung mittels Jodalkylen leicht bewirkbare Kernalkylierung gegenüber der Bildung des normalen Äthers sehr zurücktritt, wenn die Einwirkung des Jodmethyls unter allmählichem Zusatz der berechneten Natriummethylatmenge durchgeführt wird. Man kann folgenden Vorgang annehmen:

$$XO\ldots[KJ]\ldots CH_3 + XOH \rightarrow XO\ldots[KJ]\ldots + XOCH_3 + \ldots H$$
$$\rightarrow XOH + XOCH_3 + KJ.$$

In alkalischer Lösung ist diese Reaktion nicht in beträchtlichem Umfange möglich, da das Phloroglucin als Salz oder Ion vorhanden ist. Auch hier ist die Euler'sche Auffassung kaum anwendbar. Würde das Alkyl vorübergehend als Ion auftreten, so wäre die Bildung des normalen Äthers um so mehr zu erwarten, je reicher die Lösung an Phloroglucinionen ist, also in alkalischer mehr als in neutraler.

Ebenso kann u. a. die Beobachtung von Nef[3] gedeutet werden, daß aus tertiärem Butyljodid, Silberacetat und Äther nur *i*-Butylen, bei Gegenwart von Eisessig aber auch tertiäres Butylacetat gebildet wird.

---

[1] Crum Brown und Fairbairn, Jahresb. f. Ch., *1895*, 1245.

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 785 (1906).

[3] Lieb. Ann., *309*, 150 (1899).

Auch das verschiedene Verhalten von Cyankalium und Cyansilber gegen Jodalkyl gehört vielleicht hieher. Beim Cyansilber wird die früher besprochene Reaktion, bei Cyankalium aber die Ausweichreaktion mit freier Blausäure (die in der wässerigen Lösung vorhanden ist) eintreten.

Andere abnorme Reaktionen.

Die gleiche Betrachtungsweise kann auch auf abnorme Reaktionen angewendet werden, bei denen nicht gerade Metallsalze und Halogenalkyle beteiligt sind. Denn ihr wesentlicher Inhalt ist ja nur der, daß im Verlaufe der Reaktion zwischen den beteiligten Molekelarten eine Anordnung der Atome entstehen kann, der zufolge der Eintritt eines vorübergehend locker gebundenen Radikals leichter an einer abnormen Stelle erfolgt als an der normalen.

Ist die normale Reaktion $A\underset{\alpha}{H}\underset{\beta}{B}+CD \rightarrow BC+A\underset{\alpha}{H}\underset{\beta}{D}$, wo α und β Stellungsbezeichnungen sind, so ist das allgemeine Schema einer abnormen Reaktion

$$A\underset{\alpha}{H}\underset{\beta}{B}+CD \rightarrow A\underset{\alpha}{H}\ldots[BC]\ldots D \rightarrow A\underset{\alpha}{H}\ldots[BC]\ldots+\ldots D$$
$$\rightarrow A\underset{\alpha}{D}\ldots[BC]\ldots+\ldots H \rightarrow BC+A\underset{\alpha}{D}\underset{\beta}{H}.$$

Statt H kann auch ein anderes leicht verdrängbares Atom oder Radikal da sein.

Unter anderem kann man auch die von Walden[1] entdeckte optische Inversion so auffassen. Das Wesentliche dieses Phänomens ist, daß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom ${}^{a}\overset{b}{\underset{c}{\mathrm{CH}}}$ (in E. Fischer's Darstellung) je nach der Wahl des Reagens, welches a durch d zu ersetzen im stande ist, in ${}^{d}\overset{b}{\underset{c}{\mathrm{CH}}}$ (normale Reaktion) oder $\overset{b}{\underset{c}{\mathrm{HC}}}{}^{d}$ (abnorme Reaktion) übergehen. kann. Eine Umlagerung des fertig gebildeten normalen Produktes in den optischen Antipoden ist bekanntlich ausgeschlossen, da diese Umlagerung nur zum Razemkörper führen kann. Man muß daher jedenfalls eine schon während der Reaktion eintretende Umlagerung annehmen. Erklärungsversuche für diese Umlagerung unter Annahme von der Strukturchemie entsprechenden Zwischenprodukten sind schon wiederholt gegeben worden.[2] Man kann aber auf die Annahme

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 2769 (1895); *29*, 133 (1896) u. s. w.

[2] Vergl. Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1850, 1864 (1899).

solcher Zwischenprodukte verzichten, indem man den Reaktionsverlauf in folgender Weise darstellt:

$$de + a\underset{c}{\overset{b}{\mathrm{CH}}} \rightarrow d\ldots[ea]\ldots\underset{c}{\overset{b}{\mathrm{CH}}} \rightarrow \ldots[ea]\ldots\underset{c}{\overset{b}{\mathrm{C}}}d + \ldots\mathrm{H} \rightarrow ea + \mathrm{H}\underset{c}{\overset{b}{\mathrm{C}}}d.$$

Nach Walden[1] sind wahrscheinlich abnorm die Einwirkung von Ag_2O, H_2O, Tl(OH), HgO u. s. w. (im Gegensatz zur normalen Einwirkung der Alkalihydroxyde) auf Halogenbernsteinsäuren, die sich den abnormen Reaktionen zwischen Silbersalzen und Halogenalkylen anschließt, ferner die Einwirkung von NOBr auf die Amidgruppe (im Gegensatz zur normalen Einwirkung von HNO_2). Die hier gegebene Auffassung macht es begreiflich, daß die Einteilung der Basen in optisch invertierende und nicht invertierende nicht mit irgend einer andern bestimmten Eigenschaft der Basen oder der darin enthaltenen Metalle in einen einfachen Zusammenhang gebracht werden kann.[2] Denn das Ergebnis der Einwirkung ist als die Folge aller Wechselwirkungen sämtlicher Atome der reagierenden Molekeln aufzufassen und wird daher sowohl durch das Volum und die sonstigen Eigenschaften der Atome als auch durch die zwischen ihnen tätigen Kräfte beeinflußt.

Indem ich diese Betrachtungen veröffentliche, bin ich mir über einen wesentlichen Mangel derselben völlig klar. Der Mangel besteht darin, daß aus der Grundvorstellung (ohne Hinzufügung weiterer Annahmen) nicht abgeleitet werden kann, in welchen Fällen und in welchem Umfang abnorme Reaktionen auftreten müssen. Ich will mich nicht darauf berufen, daß dieser Mangel eine Folge unserer Unkenntnis über die den Atomen zuzuschreibenden Eigenschaften ist und den meisten derartigen auf der Strukturchemie fußenden theoretischen Betrachtungen anhaftet. Wohl aber schien es mir nicht ohne Interesse, zu zeigen, daß abnorme Reaktionen mit Hilfe von Übergangszuständen, die ein unvermeidliches Postulat der Atomtheorie sind, begreiflich und daher mit der Strukturchemie auch ohne die Annahme von Zwischenprodukten mit bestimmter Strukturformel vereinbar sind. So sehr die Annahme von Zwischenprodukten im gewöhnlichen Sinne berechtigt ist, wenn diese unter den Bedingungen des zu erklärenden Versuches bestehen sowie mit der erforderlichen Geschwindigkeit entstehen und sich in der vorausgesetzten Weise umwandeln

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1863 (1899); Chem. Centr., 1899, I, 92.

[2] Walden, Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1853 (1899).

können, ebenso haltlos ist sie, wenn die vorausgesetzten Zwischenprodukte nur unter wesentlich andern Bedingungen entstehen oder die erforderlichen Umwandlungen geben können. Nimmt man die hier vertretene Auffassung an, so wird man übrigens anerkennen müssen, daß selbst in der Annahme von Zwischenprodukten der letzteren Art ein richtiger Gedanke stecken kann. Man muß nur die Sache so auffassen, daß die Anordnung der Atome sich zwar vorübergehend der des Zwischenproduktes nähert, aber noch vor völliger Erreichung dieses Zustandes eine anderweitige Veränderung erfährt, wie ich es bereits für die Wislicenus'sche Hypothese über die Umlagerung der Stereoisomeren mit Doppelbindung ausgeführt habe.[1]

Versuche über die bei der Veresterung von Silbersalzen mit Jodalkyl auftretenden Säuremengen.

Von **Erich Frankl.**

Um den Betrag der Säurebildung zu messen, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf neutrale Silbersalze organischer Säuren bei Gegenwart von Methylalkohol und eventuell Wasser azidimetrisch untersucht. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen sind indes nur als Vorversuche zur ersten Orientierung zu betrachten. Definitive Ergebnisse können erst nach gründlicher Durcharbeitung der Methoden erlangt werden, die ich aus Zeitmangel nicht ausführen konnte.

Geht man von neutralen Stoffen aus, so hat man im Endprodukte neben den unveränderten Ausgangsmaterialien (beziehungsweise neugebildetem Alkohol) noch Methyläther, Jodsilber, Neutralester und freie Säure (beziehungsweise bei Anwendung der Salze mehrbasischer Säuren auch freie Estersäuren). Die freien Säuren und Estersäuren sind ein Maß für den Betrag der Nebenreaktion.

Von diesen Stoffen sind für die Titration sicher indifferent Wasser, Methylalkohol und Methyläther. Das Jodsilber reagiert unter den Bedingungen einer Titration wohl nicht mit den

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 381; Z. f. physik. Ch., *34*, 307 (1900).

Alkalien. Es konnte übrigens in der Regel leicht aus der Flüssigkeit entfernt werden. Dagegen würde die Gegenwart von unverbrauchten organischen Silbersalzen Schwierigkeiten machen, da sie wegen der Unlöslichkeit des Silberoxyds bei der Titration Alkali verbrauchen.

Sind sie überhaupt vorhanden, so gehen sie auch in merklichem Betrag in Lösung. Denn ausschließliches Waschen mit Alkohol ist wegen der Ungenauigkeit der Titration in stark alkoholischer Lösung zu vermeiden; in Wasser sind sie aber nicht so schwer löslich, daß nicht merkliche Mengen davon aufgelöst würden. Daher wurde die Titration meist erst vorgenommen, als die organischen Silbersalze vollständig umgesetzt waren.

In einigen Fällen wurde zu der silberhaltigen Lösung Jodkalium oder Chlornatrium im Überschusse zugesetzt. Man erhält dann unlösliches Halogensilber neben dem Alkalisalz der organischen Säure, wodurch der Einfluß des gelösten Silbersalzes auf die Titration beseitigt wird. Indessen gab die so erhaltene Emulsion beim Titrieren einen sehr unscharfen Farbenübergang, so daß Fehler von über 2 cm^3 als möglich zu betrachten sind.

Ferner war zu berücksichtigen, daß Neutralester und Estersäuren bei der Titration teilweise verseift werden konnten; ob hieraus eine erhebliche Fehlerquelle entspringt, wurde durch Versuche ermittelt.

Wenn die Ester genügend widerstandsfähig waren, wurde mit einer 0·1632-normalen Kalilauge (1 cm^3 = 0·00916 *g* KOH) titriert. Als Indikator wurde Phenolphtalein verwendet. In einem Falle, wo Kalilauge beim Titrieren verseifend wirken konnte, war es möglich, mit Ammoniak und Lackmus zu titrieren. Natürlich ist das nur zulässig, wenn die organische Säure und ihre Estersäure ziemlich starke Säuren sind.

Somit ergab sich in der Regel folgende Arbeitsweise: Das Gemisch wurde bis zum Verbrauche des organischen Silbersalzes stehen gelassen, dann filtriert, zuerst mit Methylalkohol, dann mit Wasser erschöpfend gewaschen, dann die Lösung titriert. Die Mengen der Waschflüssigkeiten waren, wenn nichts anderes angegeben ist, so bemessen, daß das Volum der Lösung

schließlich 250 bis 300 cm^3 betrug und daß das Wasser darin bedeutend überwog.

Die Versuche wurden teils bei Zimmertemperatur (ohne Konstanthaltung der Temperatur), teils bei 55° gemacht. Letztere Temperatur wurde dadurch hergestellt, daß die Kölbchen mit den Gemischen in ein mit Chloroform beschicktes V. Meyersches Luftbad eingesetzt wurden.

Vorversuche.

Wenn auch schon lange bekannt ist, daß bei Zimmertemperatur Jodmethyl mit Methylalkohol und Wasser nur sehr langsam reagiert, wollte ich mich doch zunächst überzeugen, in welchem Grade Umsetzung eintritt.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Proben bei Zimmertemperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit je 5 cm^3 davon titriert.

Probe I enthielt 5 *g* Jodmethyl und 50 cm^3 Methylalkohol, Probe II 5 *g* Jodmethyl, 45 cm^3 Methylalkohol und 5 cm^3 Wasser.

Die folgende Tabelle gibt die Zeit der Probenahmen und den jeweiligen Alkaliverbrauch in Kubikzentimetern der früher erwähnten Kalilauge.

Zeit	0	3 Tage	2 Wochen	5 Wochen	5 Monate
Probe I	0·2	0·2	0·2	0·3	0·4
Probe II	0·2	0·2	0·4	0·5	0·6

Die sehr geringfügige Zunahme des Kaliverbrauches lehrt, daß die Bildung von Jodwasserstoff zwar merklich, aber doch sehr langsam eintrat. In wasserhaltigem Methylalkohol geht die Reaktion etwas rascher als im wasserfreien.[1] Aber auch in diesem Falle wurden nach fünf Monaten nur etwa 2% des Jodmethyls umgesetzt.

Das Jodmethyl selbst, in Wasser suspendiert, brauchte keine merkliche Menge Alkali (4·54 *g* verbrauchten weniger als 0·1 cm^3 Kalilauge).

---

[1] Die Zahlen für Probe I und II sind trotz der Schwankungen der Zimmertemperatur untereinander vergleichbar, weil die Proben nebeneinander im selben Raume standen.

Auch bei 55° verläuft die Reaktion zwischen Jodmethyl, Methylalkohol und Wasser langsam, wie aus einem später zu erwähnenden Versuche hervorgeht.

Versuche mit Silberacetat.

Das verwendete Silberacetat war aus umkristallisiertem Natriumacetat mit Silbernitrat gefällt und einmal umkristallisiert. Es gab bei der Analyse 64·8% Ag (berechnet 64·65%).

Versuche bei Zimmertemperatur. Es wurden vier Proberöhrchen mit den unten angegebenen Beschickungen (mit Korken verschlossen) eine Woche nebeneinander stehen gelassen. Dann wurde filtriert, mit je 250 cm^3 Wasser nachgewaschen und titriert. (Auch bei Versuch *a)* wurde in gleicher Weise verdünnt.)

a) 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol. Verbrauch 1·4 cm^3 Kalilauge.

b) 6·39 *g* Jodmethyl, 2·00 *g* Silberacetat. Verbrauch 1·2 cm^3 Kalilauge.

c) 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2·00 *g* Silberacetat. Verbrauch 1·5 cm^3 Kalilauge.[1]

d) 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2·00 *g* Silberacetat und 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 9·4 cm^3 Kalilauge.

Die Versuche *a), b), c)* geben ungefähr denselben Kaliverbrauch; dieser kann, soweit er nicht auf Versuchsfehlern beruht, bei *a)* von der Einwirkung des Jodmethyls auf Methylalkohol, bei *b)* von einer geringen Verseifung des gebildeten Esters in der beim Auswaschen erhaltenen Lösung oder von einer geringen Menge nicht umgesetzten Silberacetates, bei *c)* von allen drei Ursachen herrühren.

Jedenfalls lassen diese drei Versuche keinen Schluß auf eine Beeinflussung der Säurebildung durch das zugesetzte Silbersalz zu. Dagegen gab Versuch *d)*, bei dem die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von wasserhaltigem Methylalkohol erfolgte, einen erheblichen Kali-

---

[1] Bei Anwendung der Äthylderivate ist die Säurebildung nach Nef (Lieb. Ann., *309*, 153 [1899]) beträchtlicher.

verbrauch. Der Mehrverbrauch gegenüber Versuch *a)* war 8 cm^3, was 0·185 *g* Jodmethyl oder 0·218 *g* Silberacetat (11% des angewendeten Silbersalzes) äquivalent ist.

Daß dieser Kaliverbrauch nicht von einer beim Auswaschen oder Titrieren eintretenden Verseifung des gebildeten Essigesters herrührt, geht schon daraus hervor, daß er nur bei Probe *d)*, aber nicht bei *c)* eintrat. Übrigens habe ich mich durch einen direkten Versuch überzeugt, daß eine 2 *g* Silberacetat mehr als äquivalente Menge Methylacetat (1·055 statt 0·89 *g*) bei der Titration keine merkliche Alkalimenge braucht.

Die Säure war also jedenfalls schon vor dem Auswaschen gebildet worden. Indessen könnte außer der direkten Bildung der Säure aus Silberacetat und Jodmethyl unter Mitwirkung von Methylalkohol und Wasser noch eine andere Erklärung in Betracht kommen:

Es könnte nämlich das Jodmethyl glatt und ausschließlich mit dem Silberacetat unter Bildung von Essigester reagieren und letzterer durch das Wasser verseift werden. Diese Möglichkeit ist bei 55° (siehe später) dadurch geprüft worden, daß Essigester mit Methylalkohol und Wasser erhitzt wurde; es trat aber nur unbedeutende Verseifung ein.

Es könnte aber noch eine katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Jodsilber oder Silberacetat in Frage kommen. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich; soweit sie geprüft wurde (siehe das Folgende), hat sich kein Nachweis dafür erbringen lassen.

Im Anschlusse hieran wurde untersucht, ob Wasser auch in Acetonlösung den gleichen Einfluß hat. Die beiden Proben standen eine Woche bei Zimmertemperatur; die Titration wurde in Gegenwart von unverändertem Silberacetat unter Zusatz von Jodkalium in starker Verdünnung (ungefähr 2 *l*) ausgeführt. Vom Kaliverbrauch ist die zur Färbung einer ähnlichen Jodsilberemulsion erforderliche Menge (1·5 cm^3) abgezogen:

e) 2 *g* Silberacetat, 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Aceton,[1] 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 8·5 cm^3 Kalilauge.

---

[1] Alkoholfrei, mit Bisulfit gereinigt.

f) 2 *g* Silberacetat, 1·055 *g* Essigsäuremethylester, 5 cm^3 Aceton, 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 0·8 cm^3 Kalilauge.

Der Versuch lehrt, daß Wasser auch in Acetonlösung bei Abwesenheit von Alkohol Säurebildung veranlaßt und daß diese hier nicht auf eine durch Silberacetat beschleunigte Verseifung des Essigesters zurückgeführt werden kann.

Versuche bei 55°. Die Reaktion von Jodmethyl mit Silberacetat (ohne andern Zusatz) verläuft bei dieser Temperatur noch nicht besonders rasch.

Nach sechsstündigem Erhitzen von 2·00 *g* Silberacetat mit 6·39 *g* Jodmethyl (fast das Vierfache der berechneten Menge) waren erst 2·12 *g* Jodsilber gebildet (75 % der theoretischen Menge). Auch nach zwölfstündigem Erhitzen war der Umsatz nicht vollständig, wohl aber nach achtstündigem Erhitzen und 40 stündigem Stehen.

Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt die Reaktion rascher ein. Aus einem Gemisch der obigen Mengen mit 5 cm^3 Methylalkohol wurde nach achtstündigem Erhitzen die dem angewandten Silbersalz entsprechende Menge Jodsilber erhalten.

Auf Grund dieser Erfahrung wurden folgende Gemenge 8 Stunden erhitzt, dann ebenso wie bei den Zimmertemperaturversuchen behandelt (insbesondere in gleicher Weise verdünnt) und titriert.

a) 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 1·5 cm^3 Kalilauge (entsprechend ungefähr 0·5 % des angewendeten Jodmethyls).

b) 2·81 *g* Jodsilber, 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol, 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 0·6 cm^3 Kalilauge.

c) 2·00 *g* Silberacetat, 6·39 *g* Jodmethyl, 5 cm^3 Methylalkohol. Verbrauch 1·2 cm^3 Kalilauge.

d) Dasselbe, außerdem 2·5 cm^3 Wasser. Verbrauch 31·4 cm^3 Kalilauge.

e) 1·055 *g* Essigsäuremethylester (d. i. mehr als die 2 *g* Silberacetat äquivalente Menge 0·89 *g*), 5 cm^3 Methylalkohol, 2·5 cm^3 Wasser. Nach dem achtstündigen Erhitzen wurde noch drei Tage stehen gelassen. Verbrauch 0·8 cm^3 Kalilauge.

Der Kaliverbrauch bei *a)*, *b)* und *c)* hat wohl dieselben Ursachen wie bei Zimmertemperatur, *b)* zeigt insbesondere,

daß Jodsilber die Reaktion zwischen Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser nicht (oder zumindestens nicht erheblich) katalytisch beschleunigt. Aus Versuch *c)* geht hervor, daß die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von Methylalkohol nicht zu einer erheblichen Säurebildung Veranlassung gibt.

Dagegen tritt wie bei Zimmertemperatur eine sehr erhebliche Säurebildung ein, wenn die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberacetat bei Gegenwart von Methylalkohol und Wasser erfolgt. Der Mehrverbrauch bei *d)* gegenüber *c)* ist rund 30 cm^3 Kalilauge, was 0·69 *g* Jodmethyl oder 0·82 *g* Silberacetat (41% des angewendeten) äquivalent ist. Von einer Verseifung des gebildeten Essigesters durch Wasser konnte die Säurebildung kaum herrühren, denn Essigester wird unter sonst gleichen Bedingungen nicht erheblich verseift (Versuch *e*). Auch eine katalytische Beschleunigung der Verseifung durch Silberacetat in der zur Erklärung des Kaliverbrauches bei *d)* nötigen Masse kann auf Grund des folgenden Versuches nicht angenommen werden.

1·055 *g* Essigester, 2 *g* Silberacetat, 5 cm^3 Methylalkohol und 2·5 cm^3 Wasser wurden 8 Stunden auf 55° erhitzt, filtriert, sehr stark verdünnt und nach Zusatz von Chlornatrium titriert. Zur Erreichung eines deutlichen Farbenüberganges waren allerdings 5 cm^3 Kalilauge erforderlich. Aber ungefähr die gleiche Menge wurde auch verbraucht, als ein gleiches Gemisch sofort (ohne Erhitzung) in gleicher Weise titriert wurde und auch dann, wenn der Essigester weggelassen wurde.

Von dem Ergebnis bei Zimmertemperatur unterscheidet sich das bei 55° erhaltene nur dadurch, daß die Nebenreaktion durch die Temperaturerhöhung stärker beschleunigt wurde als die Bildung des Essigesters.

Versuche mit Silberphtalonat.

Das Silberphtalonat[1] wurde in die Versuche einbezogen, weil Glogau[2] aus diesem Salz bei Einwirkung von Jodmethyl

---

[1] 0·1667 *g* Silbersalz gaben beim Glühen 0·0880 *g* Silber, entsprechend 52·8% (berechnet 52·9%).

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 931 (1903).

in Gegenwart von Methylalkohol den Neutralester in schlechter Ausbeute, dafür aber Estersäure und freie Säure erhalten hatte. Bei der Aufarbeitung dieses Versuches war eine Trennung der sauren und neutralen Substanzen durch Ammoniak vorgenommen worden. Hiedurch konnte der Neutralester teilweise verseift worden sein. Bei einem zweiten Versuche hat Glogau beide möglichen Ursachen der Säurebildung (die Gegenwart von Methylalkohol bei der Reaktion und die Anwendung von Ammoniak bei der Aufarbeitung) vermieden und so den Neutralester glatt erhalten.

Es zeigte sich zunächst, daß der Betrag der Säurebildung in diesem Falle nicht durch Titration mit Kalilauge ermittelt werden konnte, da der Neutralester sehr leicht verseifbar ist. Wurde Phtalonsäuredimethylester mit Wasser und 2·5 cm^3 ungefähr $^1/_6$-normaler Kalilauge versetzt, so verschwand die alkalische Reaktion nach $^3/_4$ Minuten und bei Zusatz größerer Mengen Alkali nahm die Menge des suspendierten Esters sichtbar ab.

Auch gegen Ammoniak ist der Ester noch recht empfindlich. Wurde 1 *g* Neutralester in Äther gelöst und mit verdünntem Ammoniak 2 Minuten kräftig geschüttelt, so trat fast völlige Verseifung ein. Im Äther war nur noch eine geringe Menge Öl enthalten, während aus der ammoniakalischen Lösung die Hauptmenge der Substanz durch Ansäuern und Ausäthern als Phtalonsäure gewonnen werden konnte. Hieraus ergibt sich zugleich die Leichtverseifbarkeit der Estersäure.

Dagegen ist der Neutralester gegen saures kohlensaures Natron ziemlich beständig. Als 1 *g* davon in ätherischer Lösung mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung 1 bis 2 Minuten geschüttelt worden war, wurde noch mehr als 0·9 *g* unverändert zurückgewonnen. Ebenso war die Verseifung gering, als das Schütteln eine halbe Stunde fortgesetzt wurde.

Aus der Leichtverseifbarkeit des Esters durch Ammoniak ergibt sich, daß bei dem ersten Versuche Glogau's die Säurebildung mindestens zum Teil auf Verseifung bei der Aufarbeitung beruhen kann. Daher wurde er in folgender Form wiederholt:

[illegible] g [illegible] Schwefelsäure [illegible] phthalon- [illegible] wurde [illegible] Methylalkohol suspendiert und [illegible] 5 g Jod- [illegible] Silbernitrat [illegible] wurde das [illegible] Stunde am Wasser- bad erwärmt, [illegible] eines trockenen [illegible] Erwärmen der [illegible] Methylalkohol [illegible]. Der Rück- stand wurde [illegible] Stunde am Rückfluß- kühler mit Benzol [illegible] und das Benzol [illegible] Erwärmen auf dem Wasserbade [illegible] Lösung in Benzol [illegible] durch Verreiben noch durch [illegible] zum Kristalli- sieren [illegible] des Öles mit [illegible] Methylalkohol [illegible] keinen Erfolg.

Das [illegible] wurde [illegible] Lösung von [illegible] weiterer Zusatz [illegible] dadurch [illegible] g Neutralester vom Schmelzpunkt [illegible].

Während des Ausätherns [illegible] aus der wässerigen Lösung ein Niederschlag [illegible] Salz- säurezusatz [illegible] Schmelzpunkt 80 bis 81°, [illegible] Estersäure. Die Ausbeute betrug [illegible] g.

Der [illegible] Versuch hatte [illegible] g Silbersalz [illegible] 0,45 g Neutralester, [illegible] g Estersäure, [illegible] g Säure, also weniger Neutralester und Estersäure ergeben. Es ist also bei ihm ein Teil der Säurebildung auf [illegible] der Verseifung durch Ammoniak [illegible] unter meinen Versuchsbedingungen [illegible] wahrscheinlich ist ein Teil der Säurebildung [illegible] auf die Reaktion zwischen [illegible] zurückzuführen.

Eine genaue Bestimmung der Säurebildung durch Titra- tion war durch die Verseifbarkeit der Ester ausgeschlossen. [illegible] wurde versucht, durch Titration mit Ammoniak[1] und Lackmus [illegible] zu bestimmen.

[1] Die verwendete Ammoniaklösung war [illegible].

Die Titration kann nach zwei Richtungen fehlerhaft sein. Einerseits kann Hydrolyse (soweit freie Phtalonsäure in Frage kommt) bewirken, daß der Farbenumschlag vor dem Verbrauche der richtigen Alkalimenge eintritt; hiedurch wird die Säuremenge zu klein gefunden. Andrerseits kann Verseifung einen Fehler im entgegengesetzten Sinne bewirken. Zur Beurteilung der Größe des zweiten Fehlers habe ich folgende Versuche gemacht:

1. Etwas Neutralester wurde in Wasser suspendiert und ein Tropfen der Ammoniaklösung zugegeben. Die Blaufärbung hielt $^1/_2$ Minute an, dann ging sie in Rotfärbung über.

2. 0·336 *g* im Exsikkator gestandener Phtalonmethylestersäure (die leider nicht auf Gewichtskonstanz geprüft wurde) verbrauchte bei raschem Titrieren 13·6 *cm*³ NH_3-Lösung (berechnet 14·2 *cm*³ für wasserfreie Estersäure, 13·0 *cm*³ für $C_{10}H_8O_5.H_2O$). Die Blaufärbung hielt fast eine Minute an. Der durch Hydrolyse oder Verseifung entstandene Fehler bei der Titration der Estersäure ist also jedenfalls kleiner als die dem Versuche wegen des unbekannten Wassergehaltes anhaftende Unsicherheit.

Es kann somit erwartet werden, daß die durch Titration mit Ammoniak und Lackmus gefundenen äuremengen wenigstens der Größenordnung nach richtig sind.

Nun wurden zwei Proben je eine Woche stehen gelassen. Jede enthielt 3·106 *g* phtalonsaures Silber, 6·39 *g* Jodmethyl und 5 *cm*³ Methylalkohol, die eine außerdem 2·5 *cm*³ Wasser. Dann wurde filtriert, zweimal mit je 5 *cm*³ warmen Methylalkohols, dann mit im ganzen 100 *cm*³ Wasser gewaschen, mit weiteren 200 *cm*³ Wasser verdünnt und rasch titriert. Die wasserhaltige Probe verbrauchte ungefähr 12·6 *cm*³ Ammoniak, entsprechend 0·204 *g* Jodmethyl oder 0·292 *g* Silberphtalonat (9·4 %, des angewendeten), die wasserfreie 9 *cm*³, entsprechend 0·146 *g* CH_3J oder 0·209 *g* Silberphtalonat (7 % des angewendeten). Die Endreaktion war infolge der Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Neutralester recht unscharf. Es kann daher wohl die Säurebildung in beiden Fällen als sichergestellt betrachtet werden, dagegen nicht die Größe des Einflusses des Wasserzusatzes.

Ähnliche, aber höhere Resultate ergab der Versuch, die gebildete Säure durch Kohlensäureentwicklung aus kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung,

die vorher bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung geschüttelt worden war, zu bestimmen. Das entwickelte Kohlendioxyd war in der wasserfreien Lösung 14%, in der wasserhaltigen Lösung 20% des angewendeten Silbersalzes äquivalent. Diese Versuche sind aber nicht als zuverlässig zu betrachten, da die Kontrollversuche widersprechende Resultate gaben. Während einerseits die Bicarbonatlösung beim Durchleiten von Luft keine in Betracht kommende Menge Kohlensäure abgab, gab ein Versuch, in gleicher Weise eine bekannte Menge Essigsäure zu bestimmen, ein zu hohes Resultat.

Jedenfalls aber zeigen die Titrationen und präparativen Versuche, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silberphtalonat bei Gegenwart von wasserhaltigem oder von wasserfreiem Methylalkohol eine erhebliche Menge freier Säure gebildet wurde. Hiedurch unterscheidet sich das Verhalten des Silberphtalonates von dem des Acetates, da bei letzterem erhebliche Säurebildung bei Gegenwart von Methylalkohol allein nicht auftrat.

Versuche mit den Silbersalzen der Kampfersäure, Benzoesäure und α-Nitrophtalsäure.

Nachdem die vorstehenden Versuche eine erste Orientierung über die Umstände verschafft hatten, die betreffs Erzielung brauchbarer Ergebnisse beobachtet werden müssen, wurden Parallelversuche mit den in der Überschrift genannten drei Säuren gemacht. Von der Einbeziehung der Phtalsäure mußte abgesehen werden, da der Phtalsäureester durch Kali rasch zur Estersäure verseift wird und die Titration der Phtalsäure mit Ammoniak und Lackmus sich als unausführbar erwies.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die im folgenden angegebenen Mengen der Silbersalze einerseits mit den angegebenen Mengen einer Lösung von 80 *g* Jodmethyl in 130 cm^3 Methylalkohol (Gemisch I), andrerseits mit den angegebenen Mengen einer Lösung von 80 *g* Jodmethyl in 130 cm^3 Methylalkohol und 30 cm^3 Wasser (Gemisch II) eine Woche bei sommerlicher Zimmertemperatur (20 bis 30°) im Dunkeln nebeneinander stehen gelassen wurden. Das Gemisch II war

eine homogene Lösung (d. h. die Wassermenge reichte nicht aus, um Jodmethyl aus der alkoholischen Lösung auszuscheiden).

Die Proben färbten sich dunkelrot, die Silbersalze wurden vollständig umgesetzt.

Nach Ablauf der Woche wurde abgesaugt, zweimal mit je 5 cm^3 warmen Methylalkohols nachgewaschen, mit 200 cm^3 Wasser versetzt und titriert.

Die Ergebnisse waren:

Name der Säure	Angewendetes Silbersalz		Gemisch		Kaliverbrauch	
	g	Äquival.	I	II	cm^3	Äquival.
Kampfersäure	2·01	0·0097	40 cm^3	—	16·6	0·00271
»	2·01	»	—	40 cm^3	22·4	0·00366
Benzoesäure [1]	1·10	0·0048	40	—	11·8	0·00193
»	1·10	»	—	40	18·0	0·00294
3-Nitrophtalsäure	1·64	0·0077	20	—	28·1	0·00459
»	1·64	»	—	20	27·2	0·00444

Die Färbung weist auf Bildung von freiem Jod hin. Hiedurch kann die Vergleichbarkeit der Zahlen kaum beeinträchtigt werden.[2]

Die so gefundene Säurebildung konnte herrühren:

1. Von der mehrfach erwähnten Reaktion zwischen Silbersalzen, Jodmethyl und Methylalkohol oder Wasser;

2. von der auch bei Abwesenheit von Silbersalzen eintretenden Jodwasserstoffbildung aus Jodmethyl mit Methylalkohol oder Wasser;

3. Bei Anwendung des Gemisches II von der Verseifung der gebildeten Ester durch das Wasser während der Reaktionszeit;

4. von der Verseifung von Estern beim Verdünnen und Titrieren der Reaktionsprodukte.

---

[1] Vergl. Nef, Lieb. Ann., *309*, 153 (1899).

[2] Das Jod muß bei der Titration ebensoviel Kali verbrauchen wie die entsprechende Jodwasserstoffmenge.

Punkt 2 wurde geprüft, indem 40 *cm*³ des Gemisches II zusammen mit den Silbersalzversuchen eine Woche stehen gelassen wurden. Auch hier trat Rotfärbung ein.[1] Dann wurde in gleicher Weise wie bei den Silbersalzversuchen mit Methylalkohol und Wasser verdünnt und titriert.

Es wurden 9·9 *cm*³ Kalilauge oder 0·00162 Mole verbraucht, während 40 *cm*³ frisch bereitetes Gemisch nur 0·6 *cm*³ verbraucht hatten. Die Säurebildung entsprach ungefähr 1·4 % des Jodmethyls. Mit dem Vorversuch ist diese Zahl wegen der Verschiedenheit der Temperatur, der Bildung von Jod und des größeren Wassergehaltes der Mischung II nicht direkt vergleichbar.

Leider wurde unterlassen, das Gemisch I in gleicher Weise zu untersuchen. Doch ist in ihm nach dem Vorversuche die Säurebildung jedenfalls geringer als in II.

Zur Prüfung des Punktes 3 wurden die Neutralester (bei der 3-Nitrophtalsäure auch die Estersäuren) mit einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser (Volumverhältnis 13 : 3) ebenfalls eine Woche neben den andern Proben stehen gelassen, dann mit Methylalkohol und Wasser in der gleichen Weise verdünnt und titriert. Die Versuche ergaben:

Name	Angewendeter Ester		Verdünnter Methylalkohol	Kalilauge	
	g	Mole		*cm*³	Äquival.
Kampfersäuremethylester	1·08	0·0047	40 *cm*³	0·4	0·0001
Benzoesäuremethylester	0·92	0·0067	40	0·0	0·0001
3 Nitrophtalsäuremethylester	0·92	0·0034	20	0·1	0·0000
3-Nitrophtal-*a*-Estersäure	0·77[2]	0·0032—0·0034	20	18·8	0·0031
3-Nitrophtal-*b*-Estersäure	0·77	0·0034	20	23·0	0·0037

[1] Über die Zersetzlichkeit des Jodmethyls siehe Burke und Donnan, Trans. chem. soc., *85*, 574 (1904).

[2] Die Substanz war im Exsikkator gestanden, aber nicht auf Gewichtskonstanz geprüft.

Die Verseifung des Benzoesäureesters während der Reaktion durch Wasser kommt also auch bei Anwendung des Gemisches II nicht in Betracht. Auch bei der 3-Nitrophtalsäure spielt sie keine erhebliche Rolle. Denn merkliche Verseifung wurde nur bei der *b*-Estersäure beobachtet, die bei der Halbverseifung des Neutralesters nur als Nebenprodukt entstehen kann[1] und deren Bildung aus intermediär entstandenem sauren Silbersalz ebenfalls nicht wahrscheinlich ist. Daß der Neutralester weniger verseift wurde als die *b*-Estersäure, kommt vielleicht daher, daß er nur zum Teil gelöst war. Bei der Kampfersäure macht das Verhalten des Neutralesters einen erheblichen Einfluß der Verseifung ebenfalls unwahrscheinlich; doch ist das Verhalten der Estersäuren nicht unter gleichen Bedingungen untersucht. Die vorstehenden Versuche zeigen zugleich, daß Punkt 4 keinen erheblichen Einfluß hat. Das gleiche Ergebnis lieferten Versuche, bei denen die Ester in je 20 cm^3 Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 200 cm^3 Wasser ohne längeres Stehen titriert wurden. Die Neutralester verbrauchten keine erhebliche Kalimenge, die Estersäuren der 3-Nitrophtalsäure ungefähr die theoretische Menge.

Da demgemäß Punkt 3 und 4 keine erhebliche Rolle spielen, beruht die bei der Einwirkung der drei Silbersalze auf Jodmethyl in Gegenwart von Methylalkohol und eventuell Wasser beobachtete Säurebildung in der Hauptsache auf der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylalkohol oder Wasser. Die Gegenwart der Silbersalze steigert die hieraus folgende Säurebildung in allen Fällen; der Betrag dieser Wirkung ist von der Natur des Salzes abhängig. Während aus 40 cm^3 des Gemisches II bei Abwesenheit von Silbersalzen unter den Versuchsbedingungen rund 0·0016 Äquivalente Säure entstanden, steigt diese Zahl bei Gegenwart der Silbersalze auf 0·0037, 0·0029 und 0·0089.

Der Vergleich der Zahlen für die Gemische I und II deutet darauf hin, daß der Einfluß des Wassergehaltes des Methylalkohols ebenfalls von der Natur der Silbersalze abhängt.

[1] Vergl. Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 792 (1900).

Nitrophtalsaures Silber gibt bei Gemisch I und II ungefähr dieselbe (nicht wegen Punkt 2 korrigierte) Säurebildung, während bei kampfersaurem und benzoesaurem Silber das wasserhaltige Gemisch eine größere Säurebildung ergibt.

Ob der Einfluß der Natur der Silbersalze mit ihrer Löslichkeit zusammenhängt, wurde bisher nicht untersucht.

Über die Veresterung der Monooxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

A. Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Im Anschluß an meine Untersuchungen über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitro-[1] und Amidobenzoesäuren[2] in »absolutem« und in wasserhaltigem Alkohol erschien es wünschenswert, auch die diesbezüglichen Werte für die drei Monooxysäuren zu bestimmen. Für die Salicylsäure hat zwar schon Goldschmidt[3] die Konstante für wasserarmen Alkohol gemessen, doch ohne Berücksichtigung der Chloräthylbildung — die hier bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht vernachlässigt werden darf — sowie unter Benützung von Phenolphtaleïn als Indikator, was, wie später gezeigt werden soll, hier nicht zulässig ist.

Aus diesen Gründen habe ich auch diese Säure in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen; allerdings beschränkte ich mich hier mit Rücksicht auf die bereits erwähnte sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit auf Lösungen in sehr wasserarmem Alkohol.

---

[1] Die Veresterung der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure durch alkoholische Salzsäure. Ann. der Chemie (im Drucke), Lieben-Festschrift, p. 339.

[2] Über die Veresterung der Amidobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure. Monatshefte für Chemie, *27*, 997 (1906).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 3218 (1895)

Versuchsmethode.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Amidosäuren, ebenso ist die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen die gleiche wie dort; ich kann daher diesbezüglich auf das dort Gesagte verweisen.

Die bei der Salicylsäure wegen der Chloräthylbildung angebrachte Korrektur beträgt $6.10^{-5}\, Ct\, cm^3$.[1] $c_m = c_0 - \frac{d}{2}$.

Einige Schwierigkeit bot bei der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure die Wahl eines geeigneten Indikators. Phenolphtaleïn ist gänzlich unbrauchbar, ebenso ist Congorot, das Walker und Wood[2] mit gutem Erfolg in rein wässerigen Lösungen anwendeten, hier vermutlich wegen der Anwesenheit des Alkohols nicht verwendbar. Auch Lackmus, Methylorange, Alizarin erwiesen sich als ungeeignet. Dagegen fand ich Rosolsäure, die ich auf den Rat des Herrn Prof. Wegscheider versuchte, recht brauchbar, besonders wenn man Sorge trug, daß der Indikator stets angenähert in gleicher Konzentration vorhanden war (ich setzte auf je 10 bis 12 cm^3 Flüssigkeit je 2 Tropfen einer halbprozentigen alkoholischen Rosolsäurelösung zu).

---

[1] Infolge eines Fehlers beim Abschreiben ist in meiner Abhandlung über die Amidosäuren die Geschwindigkeitskonstante der Chloräthylbildung — für natürliche Logarithmen — mit 6.10^{-6} statt mit 6.10^{-5} angegeben. Es soll daher auf p. 3 (p. 801 der Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, 1906), [Monatshefte für Chemie, *27*, 999] überall 6.10^{-5} statt 6.10^{-6} heißen, ebenso p. 10 (808), [1006], Anmerkung 2, und p. 35 (833), [1031], Anmerkung 2:

$$d = 6.10^{-5}(C-c)t$$

statt $d = 10^{-6}(C-c)t$; und in der letzteren Anmerkung überdies:

$$C_{ber.} = C-d,$$

nicht $c - \frac{d}{2}$. Die Rechnung ist auch dort überall mit dem richtigen Werte der Konstanten durchgeführt.

[2] Journal of the Chemical Society of London, *73*, 621.

Orthooxybenzoesäure.

Der Salizylsäureäthylester verhält sich Phenolphtaleïn gegenüber wie eine schwache Säure. Bei der Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeit der Salizylsäure unter Benützung dieses Indikators erhält man daher zu niedrige Konstanten. Doch zeigen die letzteren kein starkes Absinken, weil der Mehrverbrauch an Alkali wegen der sehr beschränkten Löslichkeit des Salizylsäureesters in dem bei der Titration vorliegenden Alkohol—Wassergemisch mit dem Fortschreiten der Reaktion nicht zunehmen kann (vergl. Tabelle I, Nr. 1).

Rosolsäure erweist sich dagegen auch hier als recht brauchbarer Indikator. So zeigten 4 *cm*³ Salizylsäureester, mit 10 *cm*³ Wasser versetzt, mit 3 Tropfen einer halbprozentigen Rosolsäurelösung und 0·05 *cm*³ einer zirka $^1/_8$ norm. Barytlauge deutliche Rosafärbung; dagegen verbrauchte das gleiche Gemisch mit 2 Tropfen einer halbprozentigen Phenolphtaleïnlösung als Indikator zirka 0·2 *cm*³ der gleichen Lauge. Andrerseits wurden für 2 *cm*³ Ester, gelöst in 10 *cm*³ absolutem Alkohol, mit 3 Tropfen Rosolsäurelösung 0·08 *cm*³ Lauge verbraucht, während mit 2 Tropfen einprozentiger Phenolphtaleïnlösung als Indikator erst nach Zusatz von 4 bis 5 *cm*³ Barytlauge, während gleichzeitig Trübung (Ausscheidung von Ester) eingetreten war, eine ganz schwache Rosafärbung eintrat.

Daher wurde auch bei den folgenden Versuchen, mit Ausnahme von Nr. 1, durchwegs Rosolsäure als Indikator verwendet. Bei Nr. 1 wurde mit Phenolphtaleïn titriert und nur die beiden mit Sternchen versehenen Bestimmungen dieses Versuches unter Benützung von Rosolsäure gemacht. Zur Mittelbildung wurden nur diese beiden Titrationen herangezogen.

Tabelle I.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}6622;\quad A = 0{\cdot}0938;\quad C = 25{\cdot}98;\quad a = 3{\cdot}68;$

$$d\,\frac{25{\cdot}03^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78530;$$

$w_0 = 0{\cdot}017;\quad w_m = 0{\cdot}049;\quad c_m = 0{\cdot}657.$

			10^5			
t	$(a-x)$	Korr. cm^3	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·35	3·72	—	—	—	—	—
42·95	3·22	—	135	202	-	—
66·7	2·88	—	160	241	—	—
140·2	2·32	—	143	216	—	—
234·6	1·57	—	158	238	—	—
234·8*	1·44	0·36	172	259	132	201
320·5	1·05	—	170	257	—	—
320·6*	0·90	0·50	191	288	131	200
		Mittelwerte...	181	273	132	200

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}6625;\quad A = 0{\cdot}0938;\quad C = 26{\cdot}00;\quad a = 3{\cdot}68;$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}045;\quad c_m = 0{\cdot}658.$

			10^5			
t	$(a-x)$	Korr. cm^3	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·4	3·72	—	—	—	—	—
20·4	3·39	0·03	176	266	157	238
66·5	2·80	0·10	179	270	156	236
140·1	2·15	0·22	167	252	137	207
234·8	1·38	0·36	182	274	139	211
257·6	1·26	0·40	181	273	134	204
320·0	0·97	0·50	181	273	125	190
		Mittelwerte...	179	270	135	205

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3310$; $A = 0 \cdot 0938$; $C = 12 \cdot 99$; $a = 3 \cdot 68$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 041$; $c_m = 0 \cdot 329$.

			10^5			
t	$a-x$	Korr. cm^3	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·3	3·63	—	—	—	—	—
67·20	3·21	0·05	88·4	267	78·4	238
166·8	2·65	0·13	85·5	259	73·1	222
234·8	2·31	0·18	86·2	260	72·3	220
329·4	1·91	0·26	86·5	261	69·7	212
428·0	1·61	0·33	83·9	254	65·0	194
572·0	1·17	0·44	87·0	263	62·8	193
		Mittelwerte...	85·8	259	67·6	205

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3310$; $A = 0 \cdot 0938$; $C = 12 \cdot 99$; $a = 3 \cdot 68$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 041$; $c_m = 0 \cdot 326$.

			10^5			
t	$a-x$	Korr. cm^3	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·45	3·61	—	—	—	—	—
91·6	2·99	0·07	98·5	297	87·6	265
166·9	2·63	0·13	87·2	264	74·9	227
234·8	2·29	0·18	87·4	264	73·8	224
379·6	1·73	0·30	86·4	261	68·1	208
427·8	1·56	0·33	87·2	263	67·6	207
572·1	1·18	0·44	84·9	256	61·2	192
		Mittelwerte...	86·8	262	68·3	209

Nr. 5.

$c = 0{\cdot}1646$; $A = 0{\cdot}0938$; $C = 6{\cdot}46$; $a = 3{\cdot}68$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}035$; $c_m = 0{\cdot}162$.

			10^5			
t	$a-x$	Korr. cm^3	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·25	—	—	—	—	—	—
119·0	3·34	0·05	35·5	215	30·0	183
234·7	2·92	0·09	42·8	260	37·2	228
330·0	2·71	0·13	40·3	245	34·1	210
496·9	2·31	0·19	40·7	247	33·8	208
641·8	2·02	0·25	40·6	247	32·7	203
726·7	1·90	0·28	39·5	240	31 3	194
		Mittelwerte...	40·3	245	32·9	203

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist. Ordnet man die Versuche nach steigenden Werten von c_m, so gelangt man zu folgender Zusammenstellung:

c_m	0·162	0·326	0·329	0·658
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr...	203	209	205	205
$10^3 . w_m$	35	41	41	45

Diese Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von $k = 0{\cdot}00206$ für $w_m = 0{\cdot}041$. Das Mittel der unkorrigierten Werte (245, 262, 259, 270. 10^{-5}) wäre 0·00259. Goldschmidt fand ohne Berücksichtigung der Chloräthylbildung (also unkorrigiert) und mit Phenolphtaleïn als Indikator 0·0021.

Metaoxybenzoesäure.

Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkristallisierten und bei 120° getrockneten Säure fand ich bei 200° in Überein-

stimmung mit der Angabe von Fischer,[1] dagegen im Widerspruch mit der Angabe von Kellas,[2] der 188° gefunden hatte.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6527;\quad A = 0\cdot0972;\quad C = 25\cdot61;\quad a = 3\cdot81_5;$$

$$d\frac{24\cdot97^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78562;$$

$$w_0 = 0\cdot052;\quad w_m = 0\cdot083.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·45	3·64	—	—
5·05	2·51	0·0360	0·0552
7·63	2·06	0·0351	0·0537
8·16	2·00	0·0344	0·0527
23·0	0·60	0·0349	0·0535
23·13	0·62	0·0341	0·0523
24·50	0·59	0·0331	0·0507
Mittelwerte...		0·0346	0·0530

k ber. = 0·03538;[3]

$f\,\%$ = —2·25;[4]

v = 0·159.[4]

---

[1] Ann. der Chemie, *127*, 148.

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *24*, 221 (1897).

[3] Berechnet nach der im Abschnitte 4 gegebenen Formel.

[4] Bezüglich der Bedeutung von $f\,\%$ und v verweise ich auf meine Ausführungen bei den Amidosäuren.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3273$; $A = 0\cdot0975$; $C = 12\cdot84$; $a = 3\cdot82_5$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot083$.

t	$a-x$	k	k/c
0·32	3·71	—	—
15·65	1·93	0·0190	0·0580
18·85	1·76	0·0179	0·0547
21·85	1·52	0·0183	0·0560
24·40	1·40	0·0179	0·0547
39·70	0·78	0·0174	0·0531
39·80	0·78	0·0174	0·0530
Mittelwerte...		0·0180	0·0549

k ber. $=$ 0·01828;

$f\,\%_0 = -1\cdot67$;

$v =$ 0·118.

Nr. 3.

$c = 0\cdot3273$; $A = 0\cdot0975$; $C = 12\cdot84$; $a = 3\cdot82_5$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot085$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	3·71	—	—
15·43	1·90	0·0197	0·0596
21·83	1·48	0·0189	0·0577
21·90	1·49	0·0187	0·0571
24·4	1·36	0·0184	0·0562
39·8	0·76	0·0176	0·0539
45·45	0·62	0·0174	0·0531
Mittelwerte...		0·0184	0·0563

k ber. $=$ 0·01817;

$f\,\%_0 = +1\cdot30$;

$v =$ 0·090.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 1631$; $A = 0 \cdot 0977$; $C = 6 \cdot 40$; $a = 3 \cdot 83$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 080$.

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·30	3·80	3·81	—0·01	—	—
17·70	2·65	2·65	±0·00	0·00905	0·0555
24·35	2·35	2·32	+0·03	0·00873	0·0535
40·45	1·70	1·73	—0·03	0·00873	0·0535
43·26	1·62	1·65	—0·03	0·00807	0·0495
65·55	1·10	1·13	—0·03	0·00827	0·0507
89·55	0·75	0·77	—0·02	0·00791	0·0485
			Mittelwerte...	0·00837	0·0514

k ber. $= 0 \cdot 00864$;
$f\,\% = -3 \cdot 27$;
$v = 0 \cdot 230$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 3286$; $A = 0 \cdot 0962$; $C = 12 \cdot 89$; $a = 3 \cdot 77$;

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78536;$$

$w_0 = 0 \cdot 020$; $w_m = 0 \cdot 048$.

t	$a-x$	k	k/c
0·25	3·71	—	—
13·7	1·99	0·0203	0·0617
13·85	1·97	0·0204	0·0620
14·15	1·90	0·0209	0·0636
20·25	1·50	0·0198	0·0602
22·80	1·32	0·0200	0·0609
39·75	0·64	0·0194	0·0590
	Mittelwerte...	0·0202	0·0613

k ber. $= 0 \cdot 0203_6$;
$f\,\% = -0 \cdot 79$;
$v = 0 \cdot 055$.

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 1633$; $A = 0 \cdot 0961$; $C = 6 \cdot 41$; $a = 3 \cdot 77$;

Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0 \cdot 047$.

t	$a-x$	k	k/c
0·4	3·74	—	—
14·35	2·61	0·01114	0·0682
19·60	2·31	0·01086	0·0665
22·70	2·17	0·01057	0·0647
40·20	1·47	0·01018	0·0623
40·32	1·44	0·01037	0·0635
67·90	0·83	0·00968	0·0593
	Mittelwerte . . .	0·01037	0·0635

k ber. $= 0 \cdot 01037$;

$f\,\% = 0$;

$v = 0$.

Nr. 7.

$c = 0 \cdot 6758$; $A = 0 \cdot 0923$; $C = 26 \cdot 52$; $a = 3 \cdot 62$;

$$d \frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78536;$$

$w_0 = 0 \cdot 020$; $w_m = 0 \cdot 046$.

t	$a-x$	k	k/c
0·25	3·52	—	—
2·55	2·86	0·0402	0·0595
4·45	2·36	0 0418	0·0618
6·20	2·07	0·0392	0·0580
6·70	2·00	0·0385	0·0570
19·72	0·59	0·0399	0·0591
19·84	0·62	0·0386	0·0572
	Mittelwerte . . .	0·0395	0·0585

k ber. $= 0 \cdot 0385_8$;

$f\,\% = +2 \cdot 45$;

$v = 0 \cdot 170$.

Nr. 8.

$c = 0{\cdot}3381$; $A = 0{\cdot}0923$; $C = 13{\cdot}27$; $a = 3{\cdot}62$;

Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0{\cdot}051$.

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c
0·48	3·52	3·54	—0·02	—	—
3·10	3·05	3·09	—0·04	0·0241	0·0714
16·30	1·60	1·65	—0·05	0·0218	0·0644
19·10	1·55	1·60	—0·05	0·0216	0·0638
21·30	1·30	1·33	—0·03	0·0209	0·0618
21·40	1·27	1·32	—0·05	0·0213	0·0629
41·0	0·58	0·57	+0·01	0·0194	0·0574
41·3	0·54	0·56	—0·02	0·0200	0·0592
			Mittelwerte . . .	$0{\cdot}0209_8$	0·0619

k ber. $= 0{\cdot}0207_2$;

$f\,^0/_0 = +1{\cdot}00$;

$v = 0{\cdot}067$.

Nr. 9.

$c = 0{\cdot}1681$; $A = 0{\cdot}0923$; $C = 6{\cdot}60$; $a = 3{\cdot}62$;

Alkohol wie bei Nr. 8; $w_m = 0{\cdot}049$.

t	$a-x$	k	k/c
0·57	3·60	—	—
16·68	2·38	0·01094	0·0651
21·50	2·06	0·01140	0·0678
41·10	1·32	0·01066	0·0635
43·63	1·28	0·01036	0·0616
47·30	1·19	0·01022	0·0608
64·80	0·83	0·00987	0·0587
	Mittelwerte . . .	0·01047	0·0622

k ber. $= 0{\cdot}01056$;

$f\,^0/_0 = -0{\cdot}86$;

$v = 0{\cdot}057$.

Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0·046 bis 0·051 nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c	0·1633	0·1681	0·3286	0·3381	0·6758
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ ...	635	622	613	619	585
$10^3 w_m$	47	49	48	51	46

Obige Werte von k/c weisen einen allerdings unbedeutenden Gang in dem Sinne auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit etwas langsamer zu wachsen scheint als die HCl-Konzentration. Indessen übersteigen selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·0635 und 0·0585) nicht die möglichen Versuchsfehler. Dieser Gang tritt, wenn er tatsächlich vorhanden ist, jedenfalls schon bei etwas größerem Wassergehalt zurück, wie die folgende Zusammenstellung der Versuche mit $w_m = 0 \cdot 080$ bis 0·085 lehrt:

c	0·1631	0·3273	0·3273	0·6527
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ ...	514	549	563	530
$10^3 w_m$	80	83	85	83

Die k/c schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von 0·0539 für $w_m = 0 \cdot 083$; die Abweichungen der äußersten Werte (0·0514 und 0·0563) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler. Der Mittelwert der Versuche der ersten Zusammenstellung würde dagegen 0·0615 für $w_m = 0 \cdot 048$ betragen.

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle III.

$w_0 = 0 \cdot 345.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 3262$; $A = 0 \cdot 0969$; $C = 12 \cdot 80$; $a = 3 \cdot 80$;
$w_m = 0 \cdot 370.$

t	$a-x$	k	k/c
0·15	3·76	—	—
19·15	2·55	0·00905	0·0278
19·65	2·51	0·00917	0·0281
43·10	1·59	0·00878	0·0269
46·36	1·50	0·00871	0·0267
Mittelwerte...		0·00887	0·0272

k ber. $=$ 0·00870;

$f\,\%_0 = +1·92$;

$v =$ 0·134.

Tabelle IV.

$w_0 = 0·650$.

Nr. 1.

$c = 0·6534$; $A = 0·0970$; $C = 25·64$; $a = 3·81$

$w_m = 0·681$.

t	$a-x$	k	k/c
0·5	3·73	—	—
4·90	3·24	0·0143	0·0219
23·40	1·78	0·0141	0·0216
23·50	1·78	0·0141	0·0215
47·85	0·84	0·0137	0·0210
47·95	0·76	0·0146	0·0223
54·1	0·72	0·0134	0·0205
Mittelwerte...		0·0140	0·0214

k ber. $=$ 0·0139;

$f\,\%_0 = +0·71$;

$v =$ 0·050.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3258$; $A = 0 \cdot 0967$; $C = 12 \cdot 78$; $a = 3 \cdot 80$,
$w_m = 0 \cdot 675$.

t	$a-x$	k	k/c
0·52	3·75	—	—
23·50	2·92	0·00485	0·0149
48·00	2·22	0·00485	0·0149
54·35	2·12	0·00465	0·0143
76·05	1·64	0·00479	0·0147
98·45	1·34	0·00459	0·0141
144·9	0·87	0·00442	0·0136
	Mittelwerte ...	0·00467	0·0143

k ber. $= 0 \cdot 00477_4$;
$f\,^0/_0 = -2 \cdot 23$;
$v = 0 \cdot 156$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1620$; $A = 0 \cdot 0967$; $C = 6 \cdot 35$; $a = 3 \cdot 80$;
$w_m = 0 \cdot 676$.

t	$a-x$	k	k/c
0·45	3·79	—	—
47·9	3·13	0·00175	0·01080
97·0	2·55	0·00178	0·01098
144·9	2·13	0·00173	0·01068
214·0	1·63	0·00171	0·01054
297·7	1·15	0·00174	0·01075
297·8	1·16	0·00173	0·01067
	Mittelwerte ...	$0 \cdot 00173_4$	0·01071

k ber. $= 0 \cdot 00173_0$;
$f\,^0/_0 = +0 \cdot 23$;
$v = 0 \cdot 016$.

Tabelle V.

$w_0 = 1\cdot261.$

Nr. 1.

$c = 0\cdot6530;\quad A = 0\cdot0969;\quad C = 25\cdot62;\quad a = 3\cdot80;$

$w_m = 1\cdot289.$

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c	k_1[1]
0·3	3·68	3·78	—0·10	—	—	—
19·65	2·75	2·82	—0·07	0·00716	0·01097	0·00654
44·50	1·93	1·95	—0·02	0·00662	0·01011	0·00635
46·55	1·85	1·89	—0·04	0·00672	0·01029	0·00646
71·70	1·33	1·30	+0·03	0·00636	0·00974	0·00619
91·30	1·02	0·95	+0·07	0·00626	0·00959	0·00612
		Mittelwerte...		0·00655	0·01003	0·00630

k ber. $= 0\cdot00652_8;$
$f\,\%$[2] $= +0\cdot44;$
$v^2 = 0\cdot030.$

Nr. 2.

$c = 0\cdot3265;\quad A = 0\cdot0969;\quad C = 12\cdot81;\quad a = 3\cdot80;$

$w_m = 1\cdot288.$

t	$a-x$	k	k/c	k_1[3]
0·45	3·71	—	—	—
19·70	3·39	0·00254	0·00779	0·00204
47·05	2·97	0·00229	0·00700	0·00207
140·5	1·97	0·00204	0·00623	0·00196
144·5	1·89	0·00210	0·00644	0·00203
209·8	1·42	0·00204	0·00625	0·00199
281·5	1·07	0·00196	0·00600	0·00192
Mittelwerte...		0·00204	0·00625	0·00198

k ber. $= 0\cdot00202_6;$
$f\,\%$[2] $= +0\cdot69;$
$v^2 = 0\cdot048.$

---

[1] k_1 von $t = 0\cdot3$, $a-x_1 = 3\cdot68$ an gerechnet.

[2] $f\,\%$ und v beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf die von $t = 0$ gerechneten Konstanten k.

[3] k_1 von $t = 0\cdot45$, $a-x_1 = 3\cdot71$ gerechnet.

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}1621;\quad A = 0{\cdot}0968;\quad C = 6{\cdot}36;\quad a = 3{\cdot}80;$

$w_m = 1{\cdot}280.$

t	$a-x$	k	k/c
0·32	3·74	—	—
46·60	3·52	0·000708	0·00437
76·05	3·32	0·000768	0·00474
140·6	2·90	0·000833	0·00514
209·9	2·60	0·000784	0·00484
305·4	2·15	0·000809	0·00499
376·9	1·92	0·000786	0·00485
	Mittelwerte...	0·000794	0·00490

k ber. $= 0{\cdot}000794;$

$f\,\% = 0;$

$v = 0.$

Die Zahlen zeigen, daß auch bei dieser Säure wie bei allen früher untersuchten in wasserreicherem Alkohol die Geschwindigkeitskonstante rascher wächst als die HCl-Konzentration:

$w_m = 0{\cdot}675$ bis $0{\cdot}681$

c	0·1620	0·3258	0·6534
$10^4.k/c$	107	143	214

$w_m = 1{\cdot}280$ bis $1{\cdot}289$

c	0·1621	0·3265	0·6530
$10^4.k/c$	49·0	62·5	100·3

3. Versuche über die Verseifung des Metaoxybenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Aus dem bereits bei den Amidosäuren erörterten Grunde wurde auch mit dem *m*-Oxybenzoesäureäthylester je ein Verseifungsversuch in wasserarmer und in wasserreicher weingeistiger Lösung angestellt.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6286;\quad E = 0\cdot1561;\quad C = 24\cdot70;\quad e = 6\cdot12;$
$w_0 = 0\cdot060.$

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber.[1]
0·4	24·70	24·57	24·70
148·1	24·38	24·37	24·48
500·9	23·70	23·78	23·95
672	23·50	—	23·69

Nr. 2.

$c = 0\cdot6653;\quad E = 0\cdot1571;\quad C = 26\cdot11;\quad e = 6\cdot17;$
$w_0 = 1\cdot283.$

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung
0·4	26·12	26·04
148·5	26·10	26·06
501·4	26·02	25·95
935·5	25·95	—

Es läßt sich demnach weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol mit Sicherheit Verseifung konstatieren.

Dagegen hatte sich bei dem Ester der Benzoesäure[2] sowie bei den untersuchten Amido-[3] und Nitrobenzoesäureestern[3] in wasserreicherem Alkohol Verseifung durch alkoholischen Chlorwasserstoff konstatieren lassen. Es war auch dort versucht

---

[1] $C_{ber.} = C - D$, wenn $D = 6.10^{-5}\,Ct$ die durch Chloräthylbildung bis zur Zeit t verschwundene Menge HCl angibt, ausgedrückt in Kubikzentimeter zirka $^1/_8$-norm. $Ba(OH)_2$ für je 5 cm^3 Mischung.

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 543 (1906).

[3] L. c.

worden, die Verseifungskonstante zu berechnen. Doch ist es trotz der meist guten Übereinstimmung der errechneten Konstanten nicht zulässig, dabei, wie es dort geschehen ist, die Reaktion in der entgegengesetzten Richtung, die Wiederveresterung der entstandenen Säure, zu vernachlässigen. Man müßte daher nach der Gleichung für Reaktionen mit Gegenreaktionen rechnen:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(e - x) - k_1 x,$$

was aber mit Schwierigkeiten verbunden ist, da $\frac{k_2}{k_1}$ nicht experimentell ermittelt wurde. Die Schwierigkeit läßt sich aber (worauf mich Prof. Wegscheider aufmerksam gemacht hat) umgehen, da die Esterkonzentration angenähert als konstant betrachtet werden kann.

Es wurde daher nach folgender Gleichung gerechnet:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 e_m - k_1 x;$$

e_m bedeutet hier die mittlere Esterkonzentration in Kubikzentimeter äquivalenter Barytlauge für 5 cm^3 Mischung. Durch Integration obiger Gleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhält man:

$$t = \frac{1}{k_1} \log \frac{\frac{k_2}{k_1} e_m}{\frac{k_2}{k_1} e_m - x},$$

wo k_1 die nach der angeführten allgemeinen Formel (also mit Brigg'schen Logarithmen) gerechnete Veresterungskonstante ist. Setzt man in obigen Ausdruck das bekannte k_1 ein, so erhält man k_2 als die mit Brigg'schen Logarithmen gerechnete Verseifungskonstante.

So ergibt sich für den Benzoesäureester für $c = 0 \cdot 7065$ und $w = 3 \cdot 33$:

$$k_2 = 0 \cdot 000075$$

und im Gleichgewicht 95% Ester und 5% Säure.

Für den p-Amidobenzoesäureester findet man für $c =$ 0·6728 ($c' = 0·5837$) und $w = 2·02$:

$$k_2 = 0·00013$$

und im Gleichgewicht 95·4% Ester und 4·6% Säure.

Endlich sind die diesbezüglichen Werte für den Ester der m-Nitrobenzoesäure (bei $c = 0·6728$ und $w = 1·45$):

$$k_2 = 0·00009,$$

im Gleichgewicht 97·4% Ester und 2·6% Säure; für den Ester der p-Nitrobenzoesäure (bei $c = 0·6201$ und $w = 2·12$):

$$k_2 = 0·00011$$

und im Gleichgewicht 93·3% Ester und 6·7% Säure.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei den früher untersuchten Säuren als Funktionen von Wassergehalt und HCl-Konzentration darstellen. Man erhält so:

$$\frac{1}{k} = 4·81 + \frac{14·01}{c} - \frac{0·5371}{c^2} + \\ + \left(7·61 - \frac{5·263}{c} + \frac{15·06}{c^2}\right) w + \\ + \left(-103·6 + \frac{112·1}{c} - \frac{7·642}{c^2}\right) w^2.$$

Die Ermittlung der Konstanten obiger Formel geschah in der bereits bei den Amidosäuren besprochenen Weise (k gilt für Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen). Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0·02$ und 1·3 und für HCl-Gehalte von 0·16 bis 0·66.

Die Prüfung, inwieweit diese Formel die Versuche darstellt, geschah in analoger Weise wie bei den Amidosäuren.

Die berechneten k, die Werte für $f\,^0/_0$ und für v sind hier schon bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben, ebenso die berechneten Werte von $(a—x)$ in jenen Fällen, wo sich die Rückrechnung aus den bereits bei der Benzoesäure besprochenen Gründen notwendig erwies.

Wie man aus den berechneten Größen sieht, stellt die Formel die Versuche gut dar.

Paraoxybenzoesäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6518$; $A = 0\cdot1124$; $C = 25\cdot58$; $a = 4\cdot41$;

$$d\frac{24\cdot97°}{4°} = 0\cdot78562;$$

$w_0 = 0\cdot052$; $w_m = 0\cdot085$.

t	$a—x$	$(a–x)$ ber.	Diff.	k	k/c	k_1 [1]
0·35	4·40	4·36	+0·04	—	—	—
5·47	3·77	3·70	+0·07	0·01243	0·0190	0·01312
9·06	3·42	3·29	+0·13	0·01217	0·0186	0·01258
24·75	2·17	2·05	+0·12	0·01243	0·0190	0·01259
29·65	1·77	1·78	+0·01	0·01336	0·0205	0·01350
49·15	1·07	1·01	+0·06	0·01251	0·0192	0·01259
73·08	0·55	0·52	+0·03	0·01237	0·0189	0·01242
			Mittelwerte...	0·01266	0·0194	0·01281

k ber. $=$ 0·01339;

$f\,^0/_0 = —5\cdot69$ $(—4\cdot45)$;[2]

$v =$ 0·46 (0·36).[2]

---

[1] Von $t = 0\cdot35$, $a—x_1 = 4\cdot40$ an gerechnet.

[2] Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Rechnung von $t = 0\cdot35$, $a—x_1 = 4\cdot40$ an.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3262$; $A = 0 \cdot 1124$; $C = 12 \cdot 80$; $a = 4 \cdot 41$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 085$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	4·37	—	—
16·55	3·32	0·00746	0·0228
22·65	3·08	0·00688	0·0211
41·70	2·30	0·00678	0·0208
48·33	2·05	0·00688	0·0211
89·85	1·12	0·00661	0·0203
114·0	0·85	0·00627	0·0192
Mittelwerte		0·00670	0·0205

k ber. = 0·00676;
$f\,^0/_0 = -0 \cdot 79$;
$v =$ 0·064.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3270$; $A = 0 \cdot 1127$; $C = 12 \cdot 83$; $a = 4 \cdot 42$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 082$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	4·47	—	—
16·65	3·37	0·00708	0·0217
22·70	3·01	0·00735	0·0225
25·90	2·90	0·00707	0·0216
41·75	2·29	0·00684	0·0209
66·20	1·67	0·00639	0·0195
90·0	1·17	0·00642	0·0196
Mittelwerte ...		0·00676	0·0207

k ber. = 0·00683;
$f\,^0/_0 = -1 \cdot 03$;
$v =$ 0·083.

Nr. 4.

$c = 0{\cdot}1626$; $A = 0{\cdot}1127$; $C = 6{\cdot}38$; $a = 4{\cdot}42$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}081$.

t	$a-x$	k	k/c
0·43	4·45	—	—
17·93	3·80	0·00367	0·0226
41·80	3·22	0·00329	0·0203
90·05	2·25	0·00326	0·0200
94·8	2·18	0·00324	0·0199
114·4	1·94	0·00313	0·0192
151·9	1·47	0·00315	0·0194
	Mittelwerte...	0·00322	0·0198

k ber. $= 0{\cdot}003255$;
$f\,^0/_0 = -1{\cdot}09$;
$v = 0{\cdot}088$.

Nr. 5.

$c = 0{\cdot}6673$; $A = 0{\cdot}1037$; $C = 26{\cdot}18$; $a = 4{\cdot}07$;

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78563;$$

$w_0 = 0{\cdot}057$; $w_m = 0{\cdot}089$.

t	$a-x$	k	k/c
0·4	4·12	—	—
6·25	3·30	0·0146	0·0218
24·40	1·92	0·0134	0·0200
24·83	1·85	0·0139	0 0207
30·15	1·65	0·0130	0·0195
49·25	0·86	0·0137	0·0205
50·40	0·85	0·0135	0·0202
	Mittelwerte...	0·01341	0·0201

k ber. $= 0{\cdot}01362$;
$f\,^0/_0 = -1{\cdot}57$;
$v = 0{\cdot}117$.

Nr. 6.

$c = 0{\cdot}3324$; $A = 0{\cdot}1034$; $C = 13{\cdot}05$; $a = 4{\cdot}06$;

Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0{\cdot}086$.

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c
0·40	4·00	4·03	—0·03	—	—
7·65	3·55	3·56	—0·01	0·00755	0·0227
24·15	2·73	2·73	±0·00	0·00711	0·0214
28·65	2·53	2·55	—0·02	0·00715	0·0215
49·15	1·88	1·87	+0·01	0·00679	0·0204
70·85	1·37	1·39	—0·02	0·00667	0·0201
98·15	0·92	0·93	—0·01	0·00641	0·0193
			Mittelwerte...	0·00677	$0{\cdot}0203_6$

k ber. $= 0{\cdot}00687$;

$f\,\% = -1{\cdot}48$;

$v = 0{\cdot}110$.

Nr. 7.

$c = 0{\cdot}6620$; $A = 0{\cdot}0928$; $C = 25{\cdot}97$; $a = 3{\cdot}64$;

$$d\frac{25{\cdot}03^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78530;$$

$w_0 = 0{\cdot}017$; $w_m = 0{\cdot}046$.

t	$a-x$	k	k/c
0·25	3·63	—	—
5·55	3·03	0·0144	0·0218
19·93	1·88	0·0144	0·0218
24·45	1·58	0·0148	0·0224
28·15	1·41	0·0146	0·0221
45·10	0·83	0·0142	0·0215
47·80	0·73	0·0146	0·0221
Mittelwerte...		$0{\cdot}0145_5$	0·0220

k ber. $= 0{\cdot}01439$;

$f\,\% = +1{\cdot}10$;

$v = 0{\cdot}074$.

Nr. 8.

$c = 0 \cdot 3311$; $A = 0 \cdot 0928$; $C = 12 \cdot 99$; $a = 3 \cdot 64$;
Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0 \cdot 042$.

t	$a-x$	k	k/c
0·2	3·61	—	—
5·75	3·28	0·00791	0·0239
20·35	2·45	0·00846	0·0256
28·00	2·10	0·00854	0·0258
45·35	1·53	0·00831	0·0251
70·35	1·02	0·00786	0·0237
75·50	0·95	0·00773	0·0234
Mittelwerte		0·00812	0·0245

k ber. $= 0 \cdot 00779$;
$f\,^0/_0 = +4 \cdot 06$;
$v = 0 \cdot 272$.

Nr. 9.

$c = 0 \cdot 1642$; $A = 0 \cdot 0926$; $C = 6 \cdot 44$; $a = 3 \cdot 63$;
Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0 \cdot 042$.

t	$a-x$	k	k/c
0·22	3·66	—	—
20·55	2·96	0·00432	0·0263
45·07	2·31	0·00436	0·0266
71·50	1·88	0·00400	0·0244
75·65	1·83	0·00393	0·0240
96·20	1·52	0·00393	0·0240
142·8	1·03	0·00383	0·0233
Mittelwerte ...		0·00398	0·0243

k ber. $= 0 \cdot 00393_7$;
$f\,^0/_0 = +1 \cdot 33$;
$v = 0 \cdot 089$.

Nr. 10.

$c = 0 \cdot 6577$; $A = 0 \cdot 0976$; $C = 25 \cdot 81$; $a = 3 \cdot 83$;

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78536$;

$w_0 = 0 \cdot 020$; $w_m = 0 \cdot 048$.

t	$a-x$	k	k/c
0·3	3·82	—	—
15·60	2·31	0·0141	0·0214
15·70	2·19	0·0154	0·0235
22·20	1·84	0·0143	0·0218
40·20	1·00	0·0145	0·0221
42·52	0·98	0·0139	0·0212
	Mittelwerte...	0·0145	0·0220

k ber. $= 0 \cdot 0142_4$;

$f\% = +1 \cdot 87$;

$v = 0 \cdot 132$.

Nr. 11.

$c = 0 \cdot 3289$; $A = 0 \cdot 0976$; $C = 12 \cdot 90$; $a = 3 \cdot 83$;

Alkohol wie bei Nr. 10; $w_m = 0 \cdot 048$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	3·81	—	—
15·80	2·88	0·00783	0·0238
22·30	2·61	0·00747	0·0227
40·30	1·89	0·00761	0·0231
45·70	1·74	0·00750	0·0228
65·20	1·27	0·00735	0·0224
93·00	0·81	0·00726	0·0221
	Mittelwerte...	0·00746	0·0227

k ber. $= 0 \cdot 00751$;

$f\% = -0 \cdot 67$;

$v = 0 \cdot 047$.

Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0·042 bis 0·048 nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c	0·1642	0·3289	0·3311	0·6577	0·6620
$10^4.k/c$	243	227	245	220	220
$10^3.w_m$	42	48	42	48	46

Obige Werte der k/c scheinen wieder einen Gang in dem Sinne aufzuweisen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit etwas langsamer als die HCl-Konzentration wächst. Doch überschreiten auch hier die Abweichungen der äußersten Werte (0·0245 und 0·0220) nicht die möglichen Versuchsfehler. Der Mittelwert würde 0·0231 für $w_m = 0·045$ betragen. Bei etwas größerer Wasserkonzentration zeigt sich jedenfalls ein solcher Gang nicht mehr, wie die nachstehende Zusammenstellung der Versuche mit dem mittleren Wassergehalt 0·081 bis 0·089 lehrt:

c......	0·1626	0·3262	0·3270	0·3324	0·6518	0·6673
$10^4.k/c$	198	205	207	204	194	201
$10^3.w_m$	81	85	82	86	85	89

Die k/c schwanken hier unregelmäßig um einen Mittelwert von 0·0202 für $w_m = 0·085$. Die Abweichungen der äußersten Werte (0·0207 und 0·0194) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler. Es ist also hier die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional.

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle VIII.

$w_0 = 0·356$ bis $0·357$.

Nr. 1.

$c = 0·6647$; $A = 0·1034$; $C = 26·09$; $a = 4·05$;
$w_0 = 0·357$; $w_m = 0·389$.

t	$a-x$	k	k/c
0·2	4·01	—	—
14·0	3·01	0·00932	0·0140
39·65	1·83	0·00871	0·0131
43·25	1·63	0·00915	0·0138
64·45	1·12	0·00867	0·0130
87·00	0·74	0·00849	0·0128
	Mittelwerte...	0·00881	0·01328

k ber. $= 0\cdot00864$;
$f\,^0/_0 = 1\cdot93$;
$v = 0\cdot144$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3322$; $A = 0\cdot1033$; $C = 13\cdot04$; $a = 4\cdot05$;
$w_0 = 0\cdot357$; $w_m = 0\cdot386$.

t	$a-x$	$a-x$ ber.[1]	Diff.	$(a-x)$ ber.[2]	Diff.	k	k/c	k_1
0·4	3·96	4·04	—0·08	—	—	—	—	—
21·1	3·36	3·42	—0·06	3·36	±0·00	0 00385	0·01158	0·00345
39·8	2·90	2·95	—0·05	2·88	+0·02	0·00365	0·01097	0·00343
64·55	2·37	2·46	—0·09	2·41	—0·04	0·00361	0·01086	0·00348
87·35	2·00	2·06	—0·06	2·02	—0·02	0·00351	0·01054	0·00341
160·9	1·16	1·20	—0·04	1·17	—0·01	0·00338	0·01016	0·00332
183·8	0·98	1·01	—0·03	0·99	—0·01	0·00335	0·01010	0·00331
				Mittelwerte...		0·00350	0·01052	0·00338

k ber. $= 0\cdot00334$;
$f\,^0/_0 = +4\cdot57$ $(+1\cdot18)$;[2]
$v = 0\cdot341$ $(0\cdot088)$.[2]

[1] Von $t_1 = 0$ gerechnet.
[2] Von $t_1 = 0\cdot4$ gerechnet.

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}1648$; $A = 0{\cdot}1031$; $C = 6{\cdot}47$: $a = 4{\cdot}04$;
$w_0 = 0{\cdot}356$; $w_m = 0{\cdot}382$.

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·85	4·03	4·03	±0·00	—	—
40·5	3·51	3·56	—0·05	0·00152	0·00921
88·1	3·01	3·07	—0·06	$0{\cdot}00145_5$	0·00882
161·7	2·43	2·46	—0·03	0·00137	0·00830
254·7	1·86	1·88	—0·02	0·00132	0·00803
254·9	1·81	1·88	—0·07	0·00137	0·00831
352·8	1·43	1·40	—0·03	0·00128	0·00787
			Mittelwerte ...	0·00135	0·00819

k ber. $= 0{\cdot}00131_4$;
$f\,\%_0 = +2{\cdot}67$;
$v = 0{\cdot}199$.

Tabelle IX.

$w_0 = 0{\cdot}665$.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}6644$; $A = 0{\cdot}1033$; $C = 26{\cdot}08$; $a = 4{\cdot}05$
$w_m = 0{\cdot}682$.

t	$a-x$	k	k/c
0·45	4·02	—	—
16·15	3·34	0·00520	0·00723
22·95	2·95	0·00601	0·00904
39·50	2·54	0·00514	0·00773
44·10	2·22	0·00592	0·00892
64·45	1·78	0·00555	0·00834
	Mittelwerte ...	0·00558	0·00839

k ber. $= 0{\cdot}00568$;
$f\,\%_0 = -1{\cdot}79$;
$v = 0{\cdot}134$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3323$; $A = 0 \cdot 1033$; $C = 13 \cdot 04$; $a = 4 \cdot 05$;
$w_m = 0 \cdot 687$.

t	$a-x$	k	k/c
0·45	4·01	—	—
16·20	3·78	0·00186	0·00561
40·35	3·34	0·00208	0·00627
93·25	2·64	0·00200	0·00600
158·7	2·01	0·00193	0·00581
208·3	1·66	0·00168	0·00560
254·7	1·38	0·00184	0·00553
	Mittelwerte . . .	0·00190	0·00571

k ber. = 0·00195$_4$;
$f\,^0/_0 = -2 \cdot 84$;
$v = 0 \cdot 212$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1652$; $A = 0 \cdot 1033$; $C = 6 \cdot 48$; $a = 4 \cdot 05$;
$w_m = 0 \cdot 685$.

t	$a-x$	k	k/c
0·65	4·04	—	—
40·70	3·77	0·000771	0·00467
111·1	3·34	0·000756	0·00458
208·6	2·82	0·000755	0·00457
281·0	2·60	0·000685	0·00415
353·6	2·28	0·000707	0·00428
401·3	2·10	0·000712	0·00431
	Mittelwerte . . .	0·000715	0·00433

k ber. = 0·000742;
$f\,^0/_0 = -3 \cdot 77$;
$v = 0 \cdot 281$.

Tabelle X.

$w_0 = 1 \cdot 26_1$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6540$; $A = 0 \cdot 1128$; $C = 25 \cdot 67$; $a = 4 \cdot 42_5$;
$w_m = 1 \cdot 288$.

t	$a-x$	k	k/c
0·10	4·38	—	—
18·60	3·95	0·00265	0·00405
69·9	2·83	0·00278	0·00425
91·1	2·53	0·00267	0·00407
125·5	1·88	0·00296	0·00453
163·2	1·68	0·00259	0·00395
	Mittelwerte . . .	0·00273	0·00417

k ber. = 0·00269;
$f\,^0/_0 = +1 \cdot 47$;
$v =$ 0·119.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3271$; $A = 0 \cdot 1128$; $C = 12 \cdot 83$; $a = 4 \cdot 42_5$;
$w_m = 1 \cdot 283$.

t	$a-x$	k	k/c
0·45	4·37	—	—
70·15	3·83	0·000894	0·00273
163·6	3·07	0·000971	0·00297
188·2	3·02	0·000881	0·00270
257·6	2·69	0·000843	0·00258
353·9	2·22	0·000846	0·00259
	Mittelwerte . . .	0·000872	0·00267

k ber. = 0·000885;
$f\,^0/_0 = -1 \cdot 49$;
$v =$ 0·121.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1629$; $A = 0 \cdot 1130$; $C = 6 \cdot 39$; $a = 4 \cdot 43$;

$w_m = 1 \cdot 276$.

t	$a-x$	k	k/c
0·60	4·41	—	—
70·40	4·21	0·000318	0·00195
163·5	3·86	0·000368	0·00226
233·0	3·63	0·000373	0·00229
354·4	3·34	0·000347	0·00213
452·5	3·10	0·000343	0·00211
548·0	2·90	0·000336	0·00206
Mittelwerte ...		$0 \cdot 000349_5$	0·00215

k ber. $= 0 \cdot 000343_0$;

$f\% = +1 \cdot 86$;

$v = 0 \cdot 152$.

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Veresterungsgeschwindigkeit in wasserreicherem Alkohol weit rascher als die HCl-Menge wächst:

$w_m = 0 \cdot 382$ bis $0 \cdot 389$

c	0·1648	0·3322	0·6647
$10^5 . k/c$	819	1052	1328

$w_m = 0 \cdot 682$ bis $0 \cdot 687$

c	0·1652	0·3323	0·6644
$10^5 . k/c$	433	571	839

$w_m = 1 \cdot 276$ bis $1 \cdot 288$

c	0·1629	0·3271	0·6540
$10^5 . k/c$	215	267	417

3. Versuche über die Verseifung des Paraoxybenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

In analoger Weise wie bei dem Ester der Metasäure wurden auch hier Versuche in wasserarmem und wasserreichem Alkohol angestellt.

Tabelle XI.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6582$; $E = 0\cdot1367$; $C = 25\cdot82$; $e = 5\cdot38$; $w_0 = 0\cdot070$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber.
0·4	25·85	25·61	25·82
337	25·20	25·28	25·29
696	24·6	24·61	24·73

Nr. 2.

$c = 0\cdot6567$; $E = 0\cdot1626$; $C = 25\cdot77$; $e = 6\cdot38$; $w_0 = 0\cdot070$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber.
0·6	25·85	25·85	25·77
188	25·42	25·59	25·48
498	24·90	—	24·99
690	24·55	24·64	24·69

Nr. 3.

$c = 0\cdot6582;\quad E = 0\cdot1319;\quad C = 25\cdot82;\quad e = 5\cdot18;$
$w_0 = 1\cdot34.$

t	C nach der Acid- Bestimmung	C nach der Cl- Bestimmung
0·2	25·90	25·85
187·5	25·94	25·70
475	25·80	25·77
690	25·75	—

Es läßt sich also auch hier wieder weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol Verseifung konstatieren.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Eine analoge Gleichung wie bei der Metasäure stellt die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit von der HCl- und H_2O-Konzentration dar:

$$\frac{1}{k} = 15\cdot83 + \frac{33\cdot45}{c} - \frac{0\cdot4722}{c^2} + \left(-94\cdot05 + \frac{90\cdot04}{c} + \frac{20\cdot27}{c^2}\right) w + \left(-119\cdot6 + \frac{158\cdot9}{c} - \frac{4\cdot066}{c^2}\right) w^2.$$

Die Ermittlung der Konstanten dieser Gleichung geschah in der gleichen Weise wie bei den Amidosäuren (k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $1\cdot3$ sowie für HCl-Gehalte von $0\cdot16$ bis $0\cdot66$.

Die berechneten Größen, die auch hier bereits bei den diesbezüglichen Versuchsserien angegeben sind, zeigen, daß die Formel die Versuche gut wiedergibt.

5. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nachstehend gebe ich noch die Berechnung eines Versuches mit größerer Paraoxybenzoesäurekonzentration. Bei dieser letzteren Versuchsreihe war der Farbenumschlag bei den Titrationen sehr unscharf.

Tabelle XII.

$$c = 0\cdot3324;\quad A = 0\cdot3101;\quad C = 13\cdot05;\quad a = 12\cdot17;$$

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78563;\quad w_0 = 0\cdot057.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Differenz	k gef.	k/c gef.
0·35	12·05	12·10	—0·05	—	—
7·20	10·7	10·8	—0·1	0·00775	0·0233
24·40	8·6	8·5	+0·1	0·00617	0·0186
49·5	6·35	6·26	+0·1	0·00571	0·0172
71·15	4·9	4·9	± 0	0·00555	0·0167
146·05	2·55	2·4	+0·15	0·00465	0·0140
194·5	1·7	1·55	+0·15	0·00439	0·0132

Mit Rücksicht auf den erwähnten unscharfen Farbenumschlag kann die Übereinstimmung auch hier noch als eine befriedigende bezeichnet werden; jedenfalls wird der als zulässig bezeichnete Fehler nirgends erreicht.

Vergleich der Oxybenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren.

Bei der Betrachtung einer Zusammenstellung der Konstanten der Oxysäuren mit denen der früher untersuchten Säuren fällt zunächst der sehr verschiedene Einfluß der Hydroxylgruppe je nach ihrer Stellung auf. Während sie in *o*- und *p*-Stellung sogar noch stärker verzögernd auf die Veresterung wirkt als die Nitrogruppe, wirkt sie in *m*-Stellung beschleunigend, so daß der Metaoxybenzoesäure in dem ganzen untersuchten Gebiet ein höherer Wert der Konstanten der Ver-

esterungsgeschwindigkeit zukommt als der Benzoesäure selbst. Ein ähnliches Verhältnis, daß also ein Substituent in *o*- und *p*-Stellung verzögernd, in *m*-Stellung beschleunigend wirkt, würde sich nach Goldschmidt's[1] Versuchen bei den Toluylsäuren ergeben. Doch muß die Frage, ob der Metatoluylsäure wirklich eine höhere Konstante zukommt als der Benzoesäure, bis Angaben über die Veresterungsgeschwindigkeit der ersteren bei genau bestimmten Wassergehalten vorliegen, noch unentschieden bleiben.

Nach den allerdings ziemlich unsicheren vergleichenden Versuchen von Kellas[2] mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff würde je nach der Temperatur die Metatoluylsäure bald etwas rascher, bald langsamer verestern als die Benzoesäure. Sollte es sich herausstellen, daß der *p-Br*-Benzoesäure nicht, wie Goldschmidt — allerdings als zweifelhaft — angibt, ein etwas größerer, sondern ein kleinerer Wert als der Benzoesäure zukommt, so würde auch der Ersatz von Wasserstoff durch Brom im oben erwähnten Sinne wirken, denn die *m-Br*-Benzoesäure verestert wohl zweifellos rascher als die Benzoesäure. Wenigstens fand Goldschmidt für »absoluten« Alkohol und normale HCl für erstere 0·0553, für letztere 0·0428, während freilich wieder Kellas in methylalkoholischer Lösung fand, daß außer bei 0° Benzoesäure rascher als *m-Br*-Benzoesäure verestert.

Für das Verhältnis der Konstanten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren ergibt sich für

$$c = 0\cdot 3333 \text{ und } w_m = 0\cdot 041 \ldots \quad 1:30\cdot 8:11\cdot 5.$$

Kellas[2] findet mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff und *o*-Nitrophenol als Indikator bei 35° zwar die gleiche Reihenfolge, aber weit geringere Unterschiede (nach 2 Stunden waren 15·27%, beziehungsweise 55·97%, beziehungsweise 51·23% verestert).

Auch bei 25° findet er die gleiche Reihenfolge (2·24%, 18·39%, 7·83%; bei einem anderen Versuche für *o* 5·03%,

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 3218 [1895].

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *24*, 221 [1897].

für *m* 14·95%), freilich mit Benützung des hier unbrauchbaren Phenolphtaleïns als Indikator. Darauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, daß er für die Benzoesäure eine größere Veresterungsgeschwindigkeit findet als für die Metaoxybenzoesäure (23·74%:14·95% bei einem Versuche, 23·82%:18·39% bei einem anderen). Er bespricht übrigens selbst den schwer zu erkennenden Farbenumschlag bei der Titration der *p*-Säure und sagt, daß die für die Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren angegebenen Werte nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen wie die für die anderen Säuren angegebenen.

Im übrigen ergibt sich noch, daß auch für die Oxybenzoesäuren ungefähr die gleichen Regelmäßigkeiten gelten, wie sie für die Nitro- und Amidobenzoesäuren[1] bereits dargelegt wurden; *m* bedeutet in der folgenden Übersicht das Mittel aus den für die Benzoesäure, die Nitro- und Amidobenzoesäuren gewonnenen Faktoren (bei den Amidosäuren sind nur die auf »freie« HCl-Konzentration bezogenen Werte berücksichtigt).[2] *M* ist das Mittel aus sämtlichen bisher untersuchten Säuren. Demnach finden wir:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der *m*- und *p*-Oxybenzoesäuren in angenähert gleichem Verhältnisse wie die der früher untersuchten Säuren. Die Werte der k für $w = 0 \cdot 052$ gleich 1·000 gesetzt, erhält man:

Für $c = 0 \cdot 1667$

	Oxybenzoesäuren			
	Meta	Para	*m*	*M*
bei $w = 0 \cdot 72$	0·163	0·187	0·181	0·179
bei $w = 1 \cdot 333$	0·076	0·088	0·078	0·079

Für $c = 0 \cdot 3333$

	Meta	Para	*m*	*M*
bei $w = 0 \cdot 72$	0·224	0·245	0·214	0·220
bei $w = 1 \cdot 333$	0·122	0·113	0·097	0·103

[1] L. c.

[2] Da, wie bei den Amidosäuren bereits ausgeführt wurde, zum Teile nur die für die betreffende »freie«, nicht aber die für die Gesamt-HCl-Konzentration erhaltenen Faktoren mit den für die übrigen Säuren geltenden vergleichbar sind.

Für $c = 0\cdot6667$

	Oxybenzoesäuren			
	Meta	Para	*m*	*M*
bei $w = 0\cdot72$	0·361	0·379	0·369	0·369
bei $w = 1\cdot333$	0·172	0·186	0·180	0·180

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure angenähert im gleichen Verhältnisse wie die der früher untersuchten Säuren.

Setzt man die jeweiligen Konstanten für $c = 0\cdot1667$ gleich 1·00, so erhält man:

Für $w = 0\cdot72$

	Oxybenzoesäuren			
	Meta	Para	*m*	*M*
bei $c = 0\cdot3333$....	2·72	2·62	2·76	2·74
bei $c = 0\cdot6667$....	8·11	7·62	8·88	8·59

Für $w = 1\cdot333$

	Meta	Para	*m*	*M*
bei $c = 0\cdot3333$	3·18	2·58	2·73	2·77
bei $c = 0\cdot6667$	8·35	7·97	9·86	9·37

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $^1/_6$-, $^1/_3$-, $^2/_3$-normale HCl ist bei $w = 0\cdot72$ und $w = 1\cdot333$ ungefähr das gleiche:

Verhältnis im Mittel der *m*- und *p*-Oxysäure für $w = 0\cdot72$	1 : 2·67 : 7·87
Verhältnis im Mittel der *m*- und *p*-Oxysäure für $w = 1\cdot333$	1 : 2·88 : 8·19
Mittel obiger Verhältnisse ...	1 : 2·78 : 8·03

Verhältnis im Mittel bei sämtlichen untersuchten Säuren für $w = 0\cdot72$.........	1 : 2·74 : 8·59
Verhältnis im Mittel bei sämtlichen untersuchten Säuren für $w = 1\cdot333$........	1 : 2·77 : 9·37
Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·76 : 8·98

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren in wasserarmem Alkohol gemessen und die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens innerhalb der Versuchsfehler proportional der Salzsäuremenge gefunden.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Meta- und Paraoxybenzoesäure auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffes für diese beiden Säuren durch Formeln dargestellt.

Es wird gezeigt, daß sich weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol eine Verseifung des Meta- und des Paraoxybenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure konstatieren läßt.

Es wird das Verhalten der Oxybenzoesäuren mit dem der Benzoesäure, ferner der Nitro- und Amidobenzoesäuren verglichen, wobei sich wieder bestimmte Analogien ergeben.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider für sein Interesse an meiner Arbeit auch hier bestens zu danken.

Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure

von

Hans Meyer und **Richard Turnau.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1907.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns[1] Angaben über die Eigenschaften des von ihm mittels Thionylchlorids dargestellten Chinaldinsäurechlorids gemacht, denen von Besthorn und Ibele[2] widersprochen worden ist.

Daraufhin[3] hat H. Meyer seine Versuche wiederholt und vollständig richtig befunden. Gerade ein Jahr nach dieser Entgegnung haben nunmehr Besthorn und Ibele nochmals ihre Versuchsanordnung beschrieben[4] und dabei zugegeben, daß es nach ihren ersten Angaben »in der Regel nicht gelingen mag, ein Chinaldinsäurechlorid von den (von ihnen) angegebenen Eigenschaften zu erhalten«.

»Wir haben« — schreiben sie — »zur Darstellung von unserem Chinaldinsäurechlorid ein Thionylchlorid verwendet, welches schon ein oder mehrere Male zur Chinaldinsäuredarstellung[5] gebraucht und durch Abdestillieren wiedergewonnen war. Läßt man frisches Thionylchlorid (Kahlbaum) auf Chinaldinsäure einwirken, so verläuft die Reaktion ganz

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1199 (1904).

[2] Berl. Ber., *38*, 2127 (1905).

[3] Berl. Ber., *38*, 2488 (1905).

[4] Berl. Ber., *39*, 2329 (1906).

[5] Sic.

anders als bei Verwendung eines schon einmal gebrauchten und wieder abdestillierten Thionylchlorids. In diesem Falle geht die Chinaldinsäure nicht in Lösung und man erhält ein Reaktionsprodukt, das sich — wie auch H. Meyer gefunden hat — kaum oder gar nicht in organischen Solventien löst.«

Diese Angaben sind geeignet, das größte Interesse zu erwecken: denn wenn es richtig ist, daß das reine und das abdestillierte Thionylchlorid sich so grundverschieden verhalten, im einen Falle ein unlösliches, hochschmelzendes, im andern Falle ein leichtlösliches, niedrigschmelzendes Produkt liefern können, so haben wir es mit einem ohne alle Analogie dastehenden Faktum zu tun, das weite Perspektiven eröffnet.

Es ist indessen, wie uns scheint, noch nicht an der Zeit, zu überlegen, wie eine derartige Reaktion zu interpretieren sei und wie man sie an andern Objekten erproben könne, denn unsere zur Aufklärung des Sachverhaltes gemeinsam unternommenen Versuche bestätigen die Angaben von Besthorn und Ibele durchaus nicht, bestätigen vielmehr vollständig die bereits einmal überprüften Beobachtungen H. Meyer's.

Auch die ohne plausiblen Grund von Besthorn und Ibele geäußerte Meinung, das Meyer'sche Produkt sei als Chlorhydrid des Chinaldinsäureanhydrids anzusprechen, konnte unschwer durch den Hinweis auf bereits mitgeteilte Daten sowie durch neue Versuche als gegenstandslos erwiesen werden.

Es ist nunmehr Sache der Herren Besthorn und Ibele, in einer der Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend eingehenden Weise ihre auffallenden Angaben zu beweisen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Chinaldinsäure.

Die über die Darstellung der Chinaldinsäure von Besthorn und Ibele gemachten Angaben fanden wir im allgemeinen zutreffend, bis auf einen gleich zu besprechenden Punkt: wir konnten aber noch eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens auffinden, die auch für die Gewinnung anderer Säuren dieser und ähnlicher Körperklassen von Bedeutung ist.

Was zunächst die anzuwendende Erhitzungsdauer für die Oxydation der Methylolverbindungen anbelangt, so ist, wie aus den folgenden Versuchsdaten hervorgeht, die von Besthorn und Ibele gemachte Vorschrift, 8 bis 10 Stunden lang auf dem Wasserbade zu digerieren, unzweckmäßig, indem beim Befolgen derselben viel Harz und nur unbefriedigende Ausbeuten an Chinaldinsäure erhalten werden.

Dagegen erweist sich ein bloß vierstündiges Erhitzen als das Zweckmäßigste. Es wurden erhalten:

Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen $1^1/_2$ *g* Chinaldinsäure;

bei sechs- bis siebenstündigem Erhitzen 14 *g* Nitrat, d. i. 10 *g* Chinaldinsäure;

bei vierstündigem Erhitzen 30 *g* Nitrat, d. i. 21 *g* Chinaldinsäure aus je 20 *g* Chinaldin;

ferner bei vierstündigem Erhitzen 25·5 *g* Chinaldinsäurenitrat aus 17 *g* Chinaldin.

Um aus dem Chinaldinsäurenitrat die freie Carbonsäure zu isolieren, verwandeln Besthorn und Ibele das Salz in die Bleiverbindung und zersetzen dieselbe mittels Schwefelwasserstoff.

Diese mühselige Operation läßt sich, wie wir gefunden haben, in der einfachsten Weise umgehen. Da nun unsere Methode eine

allgemeine Methode der Isolierung von Pyridin-(Chinolin)carbonsäuren aus ihren Salzen

darstellt sei etwas näher darauf eingegangen.

Man pflegt diese Säuren in Form ihrer in der Regel leicht zu reinigenden Salze mit Schwermetallen oder mit Mineralsäuren zu isolieren und führt dann im letzteren Falle (wie bei der Chinaldinsäure) auch wieder noch in Silber-, Blei- oder Kupfersalze über, die nunmehr mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Diese Prozedur ist, wie allgemein bekannt, nicht nur wegen des starken Adsorptionsvermögens der Metallsulfide zeitraubend, mühsam und verlustreich, sondern auch für empfindliche Säuren gefährlich. Endlich werden die Schwefelmetalle, namentlich das Kupfer, zum Teile in kolloider, schwer fällbarer Form erhalten.

Letzterem Umstande hat der eine von uns bereits vor einiger Zeit[1] dadurch abgeholfen, daß er die Fällung in salzsaurer Lösung vor sich gehen läßt. Die so leicht und in sehr reiner Form resultierenden Chlorhydride sind in allen Fällen, wo eine Isolierung der Carbonsäure nicht notwendig ist, z. B. für die Esterifizierung oder die Chloriddarstellung, vollkommen entsprechend.

Will man aber die freien Carbonsäuren darstellen, so kann man, wie wir jetzt an einer großen Zahl von Substanzen erprobt haben, der Gleichung:

$$R.COOH.HNO_3 + NaOH = RCOOH + NaNO_3 + H_2O$$

nach, die einem Äquivalent entsprechende Menge Alkali zusetzen und erhält sogleich die ganze Menge der gesuchten Säure im Zustande vollkommener Reinheit. Liegt das Alkalisalz der Pyridin(Chinolin)carbonsäure vor, so wird die Zerlegung natürlich mittels der äquivalenten Menge Mineralsäure bewirkt.

Zum Beispiel wurde eine gewogene Menge Chinaldinsäurechlorhydrid in möglichst wenig Wasser gelöst, die Hälfte der Flüssigkeit neutralisiert und die andere Hälfte zugesetzt. Die Hauptmenge an Chinaldinsäure kristallisiert sofort aus, der Rest kann durch Konzentrieren gewonnen werden und

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 438, Anm. (1902).

wird von geringen Mengen Natronsalpeters durch Auskochen mit Benzol befreit.

In dem relativ seltenen Falle, als die organische Säure allzu leicht in Wasser löslich sein sollte, um sich durch Umkristallisieren von dem mitentstandenen anorganischen Salze bequem abtrennen zu lassen (Pikolinsäure, α'-Methylpikolinsäure), hat man es immer zugleich mit Substanzen zu tun, die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Eisessig, Aceton etc.), worin die Mineralsäuresalze nicht löslich sind, bequem aufgenommen werden können, so daß man in jedem Falle zum Ziele kommt. Vielleicht wird sich auch hier die Gelegenheit ergeben, von der leichten Löslichkeit der Lithiumsalze Gebrauch zu machen.[1]

Es ist eigentlich recht auffallend, daß die eben skizzierte Arbeitsmethode noch niemals in Anwendung gekommen ist.[2]

Übrigens läßt sich selbst dieses Verfahren noch in der Ausführung vereinfachen, was sich namentlich in jenen Fällen als wichtig erweist, wo leicht dissoziierbare Salze vorliegen, die schon beim Trocknen einen Teil ihrer Mineralsäure verlieren können: Man löst alsdann das ungewogene Salz in möglichst wenig Wasser auf und neutralisiert mit verdünnter Lauge, während man Strichproben auf empfindliches Kongopapier bis zum Verschwinden der Blaufärbung macht.

2. Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.

Vorgreifend sei bemerkt, daß man bei dieser Reaktion immer die gleichen Resultate erhält, gleichgültig, ob man kristallwasserhaltige oder getrocknete, ob man freie Säure oder ihr Chlorhydrid, ja selbst ihr Nitrat verwendet.

Die Versuche wurden ganz genau nach den Angaben von Besthorn und Ibele ausgeführt: mit reinem, mit einmal und mit mehrmals destilliertem Thionylchlorid.

---

[1] Hans Meyer, Festschrift für Adolf Lieben, 469 (1907).

[2] Wir sind im Begriffe, ihre allgemeinere Anwendungsmöglichkeit zu erforschen. Bei Polycarbonsäuren ist man wohl, wenigstens in der Pyridinreihe, stets im stande, die Salze mit Mineralsäuren durch Hydrolyse zu zerlegen.

Die Chinaldinsäure ging dabei jedesmal vollständig in Lösung, bei Anwendung von 1 *g* Säure und 8 *cm*³ Thionylchlorid innerhalb einer Viertelstunde bis höchstens drei Viertelstunden; die Schnelligkeit der Auflösung ist dabei nur von der mehr oder minder feinen Verteilung der angewandten Säure und von der Temperatur des Heizbades abhängig.

Auch die von Besthorn und Ibele erwähnte violette Färbung wird bei Anwendung reiner Chinaldinsäure niemals beobachtet; vielleicht hat die Säure von Besthorn und Ibele noch Spuren von Schwefelmetall enthalten; in solchen Fällen pflegen, wie uns von früheren Versuchen mit andern Pyridincarbonsäuren her erinnerlich ist, bei der Chloridbildung vorübergehend intensive Färbungen (blau, grün, violettrot) aufzutreten.

Die Einwirkung, welche sich schon vor dem Merklichwerden der Lösung durch Gasentwicklung kundgibt, ist natürlich immer dann energischer, wenn man kristallwasserhaltige Säure verwendet. Es entsteht dabei intermediär die wasserfreie Säure, die nun viel langsamer und nur unter Wärmezufuhr weiterreagiert.

Vielleicht ist ein Teil der Angaben von Besthorn und Ibele darauf zurückzuführen, daß sie abwechselnd getrocknete und wasserhaltige Säure verwendet haben.

Die klare gelbrote Lösung des Chinaldinsäurechlorids wurde nunmehr zunächst ganz vorschriftsmäßig aufgearbeitet, indem die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids unter Benützung eines Bades abdestilliert und der flüssige Rückstand für mehrere Stunden (wir variierten die Zeit von 2 bis 24 Stunden) in den Vakuumexsikkator über Ätzkali gebracht wurde.

Es gelingt dabei in keinem Falle, auch wenn man, wie wir das meist getan haben, die Oberfläche des stets sehr rasch erstarrenden Produktes durch öfteres Umschaufeln ändert, das Thionylchlorid — wie Besthorn und Ibele angeben — vollständig zu entfernen. Dieser Umstand ist wichtig und wird weiterhin noch zu erörtern sein. Das so gewonnene rohe Chinaldinsäurechlorid, das bei Anwendung reiner Materialien nicht rötlich, sondern zitronengelb ist, soll nun »beim Behandeln

mit trockenem Äther ... bis auf wenig rote unlösliche Flocken leicht in Lösung« gehen und nach dem Filtrieren und Verdampfen der Ätherlösung das Chinaldinsäurechlorid in schönen flachen Nadeln vom Schmelzpunkte 97 bis 98° auskristallisieren lassen.

Unsere Versuche ergaben folgendes:

Das Rohprodukt wurde mit viel trockenem Äther auf dem elektrischen Luftbade gekocht und entweder sofort oder nach dem Erkalten in verschlossenem Kölbchen filtriert. Diese Operation wurde dreimal mit im ganzen etwa 300 Teilen Äther auf 1 Teil Chlorid wiederholt. Nunmehr wurde vom Äther nichts mehr aufgenommen, obwohl die Menge des Ungelösten nicht wesentlich abgenommen hatte.

Der in Äther unlösliche Teil wurde nun vorläufig, vor feuchter Luft geschützt, aufgehoben..

Die ätherischen Lösungen schieden beim Stehen, die erste Auskochung am meisten, kleine Mengen farbloser, kurzer Kristallnädelchen aus, die den Schmelzpunkt des reinen »Meyer'schen«, unlöslichen Chlorids zeigten.

Das Filtrat hinterließ nur einen ganz minimalen, harzigen Rückstand, der, obwohl die Produkte aus mehreren Partien vereinigt wurden, nach nochmaligem Lösen in Äther, wodurch noch Spuren des unlöslichen Chlorids abgetrennt wurden, weder mit Ammoniak noch mit Methylalkohol unter Bildung von Chinaldinsäurederivaten reagierte.

Dagegen ließ sich das in Äther ungelöst Gebliebene, selbst nach mehrtägigem Stehenlassen, glatt in Ester, respektive Amid der Chinaldinsäure verwandeln.

Wie schon angedeutet, lieferten in derselben Weise mit dem Chlorhydrid oder dem Nitrat der Chinaldinsäure ausgeführte Versuche ein vollkommen gleiches Resultat. Bei dieser Gelegenheit konnten wir übrigens konstatieren, daß sich das Nitrat durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure vollständig in Chlorhydrid verwandeln läßt.

Die beiden Tatsachen, daß sich nur bei den ersten Auskochungen etwas in Äther löste, und weiters, daß das nach der Vorschrift von Besthorn und Ibele bereitete Produkt noch Thionylchlorid enthielt, drängen zu der Annahme, daß es eben

dieser Gehalt an Thionylchlorid ist, der einem kleinen Teile des Chinaldinsäurechlorids zur Ätherlöslichkeit verhilft. Wie einmal der letzte Rest des ersteren durch den Äther extrahiert ist, hört auch die Ätherlöslichkeit des letzteren auf.

Um nun diese gewiß sehr plausible Annahme zu beweisen, mußten wir uns vollkommen trockenes Chinaldinsäurechlorid verschaffen.

Damit wir nun ja nicht etwa ursprünglich vorhandenes niedrigschmelzendes Chlorid, das nach den letzten Angaben von Besthorn und Ibele beim Aufbewahren sich rasch verändert und dann nicht mehr klar löslich ist, übersehen könnten, haben wir ein neues Verfahren angewendet, das auch sonst für die Isolierung von Säurechloriden von Wert ist.

Isolieren von Carbonsäurechloriden mittels wasserfreier Ameisensäure.

Ameisensäure wirkt auf Säurechloride, gewöhnlich erst in der Wärme, nach der Gleichung:

$$RCOCl + HCOOH = RCOOH + CO + HCl.$$

Mit Thionylchlorid reagiert die Ameisensäure in analoger Weise, die Reaktion ist aber hier sehr viel energischer, schon bei unter dem Schmelzpunkte der Säure liegenden Temperaturen.

Hat man daher ein Gemisch von Thionylchlorid und organischem Säurechlorid vor sich, so kann man, wenn man Temperatursteigerung vermeidet, das Thionylchlorid vollkommen entfernen (in Form von schwefliger und Salzsäure), ehe das organische Chlorid angegriffen wird; hat man überschüssige Ameisensäure zugesetzt, so kann man sie leicht wieder im Vakuum vertreiben; höchstens kann es geschehen, daß eine Spur freier organischer Säure gebildet wird.

Dieses Verfahren hat uns schon wiederholt gute Dienste geleistet, wenn es galt, Säurechloride, die hartnäckig Thionylchlorid zurückhalten und die dann nicht ordentlich kristallisieren wollen, zu reinigen. Namentlich auch dann ist dieses

Verfahren von Wert, wenn man es mit Säurechloriden zu tun hat, die ein Erhitzen auf höhere Temperatur nicht vertragen.

Reinigen von Chinaldinsäurechlorid mittels Ameisensäure.

Die klare Lösung, die nach dem Erhitzen der Chinaldinsäure mit überschüssigem Thionylchlorid resultiert, muß das niedrigschmelzende Chlorid, falls es überhaupt entsteht, auch vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels enthalten, denn das Meyer'sche Chlorid wird durch Weiterkochen, wie wir konstatieren konnten, nicht alteriert. Es wurde deshalb diese Lösung statt durch Abdestillieren durch tropfenweises Zufügen von reiner Ameisensäure von dem überschüssigen Thionylchlorid befreit.

Der vollkommen trockene Rückstand, der höchstens schwach nach Ameisensäure riechen darf, wird sofort mit Äther ausgekocht: Es geht keine Spur von Chlorid in Lösung.

Das Filtrat vom Äther ist reines, hochschmelzendes Chlorid.

Es erübrigte noch zu zeigen, daß das Meyer'sche Chlorid nicht, wie Besthorn und Ibele wollen, das Chlorhydrid des Chinaldinsäureanhydrids sei.

Zwar haben Besthorn und Ibele diese Annahme nur gemacht, weil sie der Meinung waren, das wahre Chlorid in Händen zu haben, was wir nicht für zutreffend halten können; aber — selbst angenommen, die Angaben der beiden Forscher bestünden zu Recht — ist doch nicht nur kein Grund vorhanden, für die Chinaldinsäure einen so abnormalen, ohne Analogie dastehenden Reaktionsverlauf anzunehmen; es läßt sich auch aus dem Verlaufe der Umsetzungen des Körpers mit Alkohol und Ammoniak ersehen, daß derselbe kein Anhydrid sein kann.

In letzterem Falle dürfte die Substanz nämlich nicht mehr als 50% an Ester oder Säureamid, auf ein Molekül Chinaldinsäure gerechnet, liefern; wie aber der eine von uns bereits mitgeteilt hat,[1] entstehen aus dem Chlorprodukte 80% Ester und, wie wir jetzt in mehreren Versuchen feststellen konnten, mindestens 75% Amid.

---

[1] Berl. Ber., *38*, 2490 (1905).

Notiz über Darstellung wasserfreier Flußsäure

von

Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1907.)

Bekanntlich hat Moissan gelegentlich seiner berühmten Untersuchung[1] über die Isolierung des elementaren Fluors, die Elektrolyse der wasserfreien, mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium leitend gemachten Flußsäure in einem Apparate aus Platin ausgeführt. Erst 13 Jahre später hat er gezeigt,[2] daß sich hiezu ein solcher aus Kupfer vorteilhaft verwenden lasse, welches Metall bei der Temperatur, bei welcher die Elektrolyse geleitet werden muß (zirka —50°), durch das Fluor, beziehungsweise die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, nur oberflächlich angegriffen wird, sich hiebei mit einem vor weiterem Angriffe schützenden Überzuge von Kupferfluorür bedeckend.

Die Kenntnis dieser für die Ökonomie der Fluorbereitung so wichtigen Tatsache hat es erst ermöglicht, der Methode auch von technischen Gesichtspunkten aus näher zu treten. (Poulenc und Meslans.)[3]

Für die Bereitung der zur Fluordarstellung erforderlichen wasserfreien Fluorwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Frémy, wonach scharf getrocknetes Fluorwasserstoff-Fluorkalium bei allmählich steigender Temperatur schließlich bis zur schwachen Rotglut der Retorte erhitzt wird, sind, soweit

---

[1] C. r., *102,* 1543 und *103,* 202, 256 (1886).

[2] C. r., *128,* 1543 (1899).

[3] Moissan, Traité, *9,* 68.

meine Kenntnis reicht, bisher ausschließlich Platingefäße benutzt worden.

Mit Rücksicht auf den gegenwärtig sehr hohen und voraussichtlich in Zukunft noch steigenden Preis des Platins dürfte es für manchen Fachgenossen von Interesse sein, zu wissen, daß sich auch zu diesem Zwecke Kupfergefäße zweckentsprechend verwendet werden können.

Ich ließ mir, da ich über eine Platinretorte von entsprechender Größe nicht verfüge, eine birnförmige Blase aus Kupfer (0·5 *l* Inhalt) anfertigen, deren Hals so dimensioniert war, daß sie mit dem Helme meiner kleinen Platinretorte einen gasdichten Verschluß gab. Bei der Destillation des nach Vorschrift vorbehandelten Kaliumhydrofluorids aus diesem Apparate erhielt mein Assistent, Herr Dr. Hönigschmid, ein farbloses Destillat wasserfreier Flußsäure, welches anstandslos zur Darstellung des freien Fluors verwendet worden ist.

Die kupferne Blase hatte bei dieser Operation keinen erkennbaren Schaden gelitten.

Studien über die Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure

von

Otto Flaschner.

Aus dem physikalisch-chemischen Instiut der deutschen Universität in Prag.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1907.)

Die Bedeutung des Kathoden-, beziehungsweise Anodenpotentials als Triebkraft bei Elektroreduktionen, beziehungsweise Oxydationen hat wohl zuerst Nernst[1] erkannt und in den oft zitierten Worten ausgesprochen: »Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustand einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen.« Seither ist eine Anzahl experimenteller Untersuchungen ausgeführt worden, welche diese Auffassung bestätigen. Zuerst hat Haber[2] in seiner bekannten Untersuchung über die Elektroreduktion des Nitrobenzols gezeigt, daß sich die Reduktion zu Anilin an Platinelektroden durch geeignete Abstufung des Kathodenpotentials bei den Zwischenprodukten der Reduktion, nämlich Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, aufhalten läßt. Freies Nitrosobenzol auf diese Weise zu isolieren, gelang allerdings nicht, da dieses ein

[1] Berl. Ber., *30*, 1561 (1897).

[2] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 506 (1898).

Oxydationspotential besitzt, welches bedeutend höher liegt als das bei der Reduktion des Nitrobenzols angewendete Potential. Dony-Hénault[1] hat Alkohol quantitativ zu Aldehyd oxydieren können, wenn er das Potential unter einem bestimmten Werte hielt. Coehn und Billitzer[2] haben durch Abstufung des Anodenpotentials aus Acetylen in alkalischer Lösung fast quantitativ Ameisensäure, in schwefelsaurer Lösung Essigsäure erhalten; Billitzer hat Acetylen innerhalb bestimmter Potentialgrenzen quantitativ in Äthylen, respektive Äthan übergeführt.

Außer den Fällen, wo durch Abstufung des Kathodenpotentials willkürlich das eine oder andere Reduktionsprodukt erhalten wurde, liegen noch eine Reihe von Tatsachen vor, welche eine Abhängigkeit der Reduktionsenergie vom Kathodenpotential beweisen.[3] Caspari[4] hat zum ersten Male die Kathodenpotentiale angegeben, bei welchen sichtbare Wasserstoffentwicklung an den verschiedenen Metallkathoden auftritt. Diese »Überspannung«, welche am Blei und Quecksilber ihre höchsten Werte erreicht, ermöglicht es andrerseits, an den letztgenannten Metallen als Kathoden die höchsten[5] Potentiale zu erreichen. Deshalb hat Haber[6] die Tatsache, daß man bei Anwendung von Zinkkathoden stärker reduzierte Produkte erhält als bei Anwendung von Platinkathoden, den sogenannten Elbs'schen Kunstgriff,[7] auf Rechnung des erreichten höheren Kathodenpotentials gesetzt. Tafel und seine Schüler[8] haben

---

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, *6*, 539 (1900).

[2] Ebenda, *7*, 682 (1901).

[3] Vergl. Coehn, Zeitschr. für Elektrochemie, *9*, 642 (1903).

[4] Zeitschr. für phys. Chemie, *30*, 89 (1899).

[5] Da der Sprachgebrauch bei verschiedenen Autoren wechselt, so habe ich mich entschieden, als »höheres« Kathodenpotential durchwegs das durch Verstärkung der kathodischen Polarisation erhaltene zu bezeichnen; je »höher« also das Kathodenpotential ist, um so mehr entfernt es sich von dem Werte der Normalwasserstoffelektrode, um sich etwa dem einer $Zn/ZnSO_4$-Elektrode zu nähern.

[6] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 508 (1898); Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 256 (1900).

[7] Elbs, Zeitschr. für Elektrochemie, *2*, 473 (1895).

[8] Zeitschr. für phys. Chemie, *34*, 187 (1900); *50*, 715 (1905), und *54*, 433 (1906).

gezeigt, daß die Reduktion schwer reduzierbarer organischer Substanzen nur unter Verwendung eines Kathodenmaterials möglich ist, welche eine besonders hohe kathodische Überspannung zeigt, und daß Parallelismus besteht zwischen der Höhe der störenden Wirkung von Metallzusätzen (Platin) und der Höhe des hiedurch hervorgerufenen Potentialabfalles. Löb[1] verwendet zur Reduktion des Azo- und Azooxybenzols in saurer Lösung Quecksilberelektroden. Löb und Moore[2] haben ferner durch Reduktion von Nitrobenzol in zweiprozentiger Natronlauge bei Einhalten des gleichen und konstanten Kathodenpotentials stets »die gleichen Produkte in ähnlichen Ausbeuten erhalten, welches Elektrodenmaterial oder welcher Zusatz auch gewählt« wurde.

Eine scheinbare Ausnahme von der Regel, daß Höhe des Kathodenpotentials und Reduktionsenergie sich gegenseitig bedingen, erhielt Löb[3] bei der Reduktion von Nitrobenzol an Bleikathoden bei Gegenwart von Formaldehyd (letzterer soll die Reduktionszwischenprodukte binden). Unter Anwendung einer geringen Spannung entsteht ein Kondensationsprodukt des Anilins und Formaldehyds, bei stärkerer Spannung ein Kondensationsprodukt des Phenylhydroxylamins. »Der Umstand, daß bei niedriger Spannung die Reduktion weiter fortschreitet als bei höherer, läßt vermuten, daß die Spannung selbst hier nicht maßgebend ist.« Löb gibt folgende Erklärung: Das stärkere Potential hat größere Stromdichte und diese erhöhte Konzentration des gebildeten Zwischenproduktes Phenylhydroxylamin zur Folge. Die Formaldehydmoleküle, welche nun die Phenylhydroxylaminmoleküle bei stärkerer Spannung in größerer Zahl vorfinden, treten mit dieser schneller in Reaktion, als die Reduktion weitergeht. Ist aber die Spannung und damit die Stromdichte und Phenylhydroxylaminkonzentration eine geringere, so tritt eine langsamere Reaktion mit Formaldehyd ein, so daß der neu entwickelte Wasserstoff Zeit findet, das Hydroxylamin vor Eintritt der Kondensation weiter zu reduzieren.

---

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, *7*, 320, 333 (1900).

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *47*, 418 (1904).

[3] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 428 (1898).

Andrerseits sind schon lange Fälle bekannt, wenn auch nicht näher untersucht, welche sich der Regel vom abgestuften Kathodenpotential nicht ohneweiters unterordnen lassen. Nach einer Bemerkung Ostwald's[1] hat Schönbein angegeben, daß Alkohol an einer Anode von Platin oxydiert wird, nicht aber an einer von Eisen. Dann ist in verschiedenen Fällen eine eigentümliche Wirksamkeit von Kupferkathoden hervorgetreten. Während bei der Elektroreduktion von Salpetersäure an Platin-, Blei- und Quecksilberkathoden verschiedene Reduktionsprodukte in variierender Menge erhalten wurden, ist bei der Reduktion an Kupferkathoden nur das Entstehen des Endproduktes der Reaktion, nämlich des Ammoniaks, beobachtet worden, so daß hierauf eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure basiert.[2] Andrerseits hat Tafel[3] die Reduktion von Salpetersäure an amalgamierten Bleikathoden so weit modifizieren können, daß bis zu 95% Hydroxylamin neben 5% Ammoniak erhalten wurden. Berücksichtigt man, daß sich am Kupfer eine verhältnismäßig geringe, am Blei und Quecksilber dagegen die größtmögliche Überspannung erreichen läßt, so erscheint es zum mindesten fraglich, ob man das Kathodenpotential allein für die Verschiedenheit in dem Verhalten der einzelnen Metalle verantwortlich machen kann.

Nach der von Haber aufgestellten Theorie der Elektrodenreduktion, welche dieser Forscher selbst bisher allerdings nur auf Anelektrolyte beschränkt hat, ist ein Einfluß des Materials auf den Gang derselben nicht ausgeschlossen. Haber[4] wendet auf den Reduktionsvorgang $M + 2H^{\cdot} + 2\Theta \rightarrow MH_2$ die Gesetze der chemischen Dynamik an. Unter der Voraussetzung, daß der Strom nur der Reduktion dient, wird

$$-\frac{dC_M}{dt} = k \, . \, C_H^2 \, . \, C_M = k^1 J.$$

---

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 514 (1898).

[2] Ulsch, Zeitschr. für Elektrochemie, *3*, 546 (1896).

[3] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *31*, 289 (1902).

[4] Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 195 (1900); *47*, 258 (1904).

Durch Einführung des so gewonnenen Wertes der Wasserstoffkonzentration in die Nernst'sche Formel für das Potential einer Wasserstoffelektrode $E = RT \ln \frac{C_H}{C_{H^\cdot}}$ erhält man

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_M} - K.$$

Katalytische Einflüsse beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und somit auch K. Durch eine einfache Umformung obiger Gleichung hat Haber ferner gezeigt, daß der Einfluß von Kathodenpotential und katalytischer Beschleunigung des Reduktionsvorganges sich geradezu verdrängen können. Aus obigen Gleichungen folgt nämlich

$$-\frac{dC_M}{dt} = k \times C_M \times C_{H^\cdot}^2 \times e^{\frac{2E}{RT}}.$$

Setzt man C_M und $C_{H^\cdot}$ konstant, so erhält man

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 \times f(E).$$

Auf den Fall der Reduktion der Salpetersäure angewendet, hieße das, die Geschwindigkeit der Reduktion des Hydroxylamins an Kupferelektroden sei so groß, daß das daselbst herrschende, verhältnismäßig geringe Potential zur Reduktion zu Ammoniak genügt, während die Reduktionsgeschwindigkeit am Quecksilber eine so geringe ist, daß selbst das hohe Potential nur eine geringfügige Reduktion des Hydroxylamins bewirkt. Tafel[1] hat nun Hydroxylamin an Kupferkathoden reduziert, jedoch ohne die geringste Reduktionswirkung nachweisen zu können. »Aus diesen Tatsachen ist der sichere Schluß zu ziehen, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt.« Um aber der Idee der Abstufung des Reduktionsvorganges Rechnung zu tragen, stellt genannter Forscher auf Grund der von Chilesotti[2] beschriebenen chemischen Ein-

[1] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *31*, 319 (1902).

[2] Zeitschr. für Elektrochemie, *7*, 768 (1901).

wirkung von Kupferschwamm auf Phenylhydroxylamin folgende Hypothese der Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferelektroden auf: »Das Kupfer lenkt den Reduktionsvorgang auf dem Wege von der Salpetersäure zum Hydroxylamin durch eine chemische Wirkung von dieser spezifisch elektrolytischen Bahn ab, so daß er überhaupt nicht zum Hydroxylamin führt.« Als Reaktionszwischenstufe, bei welcher diese Ablenkung erfolgt, nimmt Tafel in Analogie zur Bildung von Phenylhydroxylamin ein hypothetisches Dihydroxylamin $NH(OH)_2$ an.

Um daher einen Einblick in den Reduktionsvorgang der Salpetersäure zu erhalten, schien es geboten, zunächst die Zwischenprodukte der Reduktion zu prüfen. Es wurde daher zunächst die oxydierende Kraft des Hydroxylamins, sodann die Reduktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Kathoden untersucht und dann der Frage näher getreten, ob durch willkürliche Abstufung des Kathodenpotentials ein Einfluß auf das Entstehen der Reduktionsprodukte ausgeübt werden kann.

Orientierende Messungen über Zersetzungsspannungen.

Zur Anwendung kam die bekannte, von W. Nernst und seinen Schülern Glaser und Bose[1] modifizierte Fuchs'sche Methode, wie sie zum gleichen Zwecke Dony-Hénault[2] und Coehn[3] benutzt haben. Einer ähnlichen Versuchsanordnung hat sich ferner E. Müller[4] bedient, um verschiedene Depolarisationspotentiale zu messen. E. Müller nennt das Potential, bei dem Wasserstoff sichtbar wird, d. h. die von Caspari[5] angegebenen Überspannungswerte, Wasserstoffentwicklungspotential; ist ein Depolarisator zugegen, so setzt die praktische Wasserstoffabscheidung bereits bei einem tieferen Potential, dem Depolarisationspotential, ein. Die Abscheidung von Wasserstoff beginnt aber schon etwas früher als sie sichtbar wird.

---

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 355 (1898).

[2] Ebenda, *6*, 533 (1900).

[3] Ebenda, *7*, 681 (1901).

[4] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *26*, 1 (1900).

[5] Zeitschr. für phys. Chemie, *30*, 89 (1899).

Es entsprechen einander somit eigentlich die »Wasserstoffentwicklungspotentiale«, wie sie Coehn und Dannenberg[1] angeben, und die Depolarisationspotentiale. Beide sind durch den kathodischen Zersetzungspunkt charakterisiert.

E. Müller hat nun Depolarisationspotentiale in Lösungen gemessen, welche in Bezug auf KNO_3 (respektive $NH_2OH.HCl$ und $NaNO_2$) normal und an Ätzkali 0·01 normal waren. Am platinierten Platin fallen die Kurven für KNO_3 und K_2SO_4 zusammen; das Depolarisationspotential des KNO_3 liegt somit keinesfalls höher als das der Wasserstoffentwicklung. In der Tat ist die für die Reduktion von KNO_3 aufgewendete Strommenge nur 14·8%. Der übrige Strom dient zur Wasserstoffentwicklung. Für normale $NaNO_2$-Lösung am platinierten Platin ist das Depolarisationspotential um 0·4 Volt schwächer als für K_2SO_4. Es wäre daher zu erwarten, daß bei der Elektrolyse das Nitrit so stark oxydierend wirkt, daß kein Wasserstoff gasförmig entweicht. Auffallenderweise beträgt der für die Reduktion verwendete Stromanteil nur 29·4% und sinkt bis 15·2%. Für normale Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in 0·1 normaler Kalilauge findet bei —0·41 Volt absoluter Zählung starker Stromdurchgang statt, das Wasserstoffentwicklungspotential in der Vergleichslösung liegt bei 0·42 Volt, die Depolarisation beträgt somit 0·8 Volt. Seine oxydierende Kraft wäre demnach von den Reduktionsprodukten der Salpetersäure die bedeutendste (in alkalischer Lösung). Dies »entspricht der Tatsache, daß ich Hydroxylamin bei der Elektrolyse in größerem Maßstabe mit den neutralen Lösungen von Nitrat und Nitrit nicht habe beobachten können«. Den positiven Beweis, daß bei Gegenwart von Hydroxylamin die ganze Elektrizitätsmenge zur Reduktion desselben verwendet wird, hat Müller nicht erbracht.

Um nun einen Einblick in die Reduktion der NO_3-Ionen in saurer Lösung zu erhalten, schien es auf Grund der von Müller gemachten Erfahrungen ratsam, die Depolarisationspotentiale bei diesen zu bestimmen.

Als Arbeitselektrode wurde ein zylindrisch eingewickeltes, platiniertes Platinblech, als Kathodenspitze verschiedene Metalle

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *38*, 617 (1901).

verwendet.[1] Die Stromstärke wurde durch ein d'Arsonvalgalvanometer (Edelmann) abgelesen, das Kathodenpotential durch Vereinigung mit einer Wasserstoffnormalelektrode gemessen.

Wenn sich die Stärke des Oxydationsmittels in der Größe der Erhöhung des Zersetzungspunktes bemerkbar macht, so ist anzunehmen, daß beim gleichen Depolarisator an der gleichen Kathode Konzentrationsänderungen eine ähnliche Wirkung haben werden. Es wurde daher die kathodische Zersetzungsspannung am platinierten Platin und Kupfer in achtfach, einfach und $^1/_8$ normaler Salpetersäure bestimmt und tatsächlich eine von der Konzentration abhängige (wenn auch nicht ihr proportionale) Erniedrigung beobachtet. Fig. I gibt die Zersetzungsspannungen am platinierten Platin, Fig. II diejenigen am Kupfer wieder.

I. Platinierte Platinspitze als Kathode.

1. Normale Schwefelsäure (Fig. I, 1):

i (Skala des Galvanoneters, Ruhepunkt: 50)	50·8	50·7	50·6	50·8	51·9	∞
v (Kathodenpotential)	0·826	0·630	0·429	0·237	0·044	–0·034

2. Achtfach normale Salpetersäure (Fig. I, 2):

i	51·1	51·7	53·2	61	75
v	0·634	0·472	0·384	0·285	0·236

[1] Platin wurde in Glas eingeschmolzen und platiniert, eine Kupferspitze wurde durch galvanische Verkupferung einer Platinspitze hergestellt. Schwieriger ist es, eine konstante kleine Quecksilberoberfläche als Kathode zu erhalten. Man legt einen 2 *cm* langen Platindraht in die Mitte eines Glasröhrchens und läßt dasselbe in der Flamme in der Mitte des Drahtes zusammenfallen. Hierauf zieht man die eine Seite des Röhrchens zu einer Spitze vom Lumen 1 *mm* aus und füllt Quecksilber beiderseits von der Lötstelle so ein, daß die in die Spitze auslaufende Seite des Röhrchens vollkommen mit Quecksilber gefüllt ist. Die Füllung geschieht am einfachsten, indem man das ganze Röhrchen unter Quecksilber taucht und über dessen Oberfläche Vakuum herstellt. Sollte sich die Spitze trotzdem nicht vollkommen füllen, so braucht man nur stark abgekühltes Quecksilber einzufüllen, welches beim Erwärmen sich so weit ausdehnt, daß es, die Spitze füllend, überströmt.

3. Normale Salpetersäure (Fig. I, 3):

i	50·3	50·9	51·8	59	84·6
v	0·828	0·632	0·439	0·257	0·190

4. $^1/_8$ normale Salpetersäure (Fig. I, 4):

i	50·8	50·6	53·2	54	56	63
v	0·580	0·390	0·198	0·108	0·010	-0·044

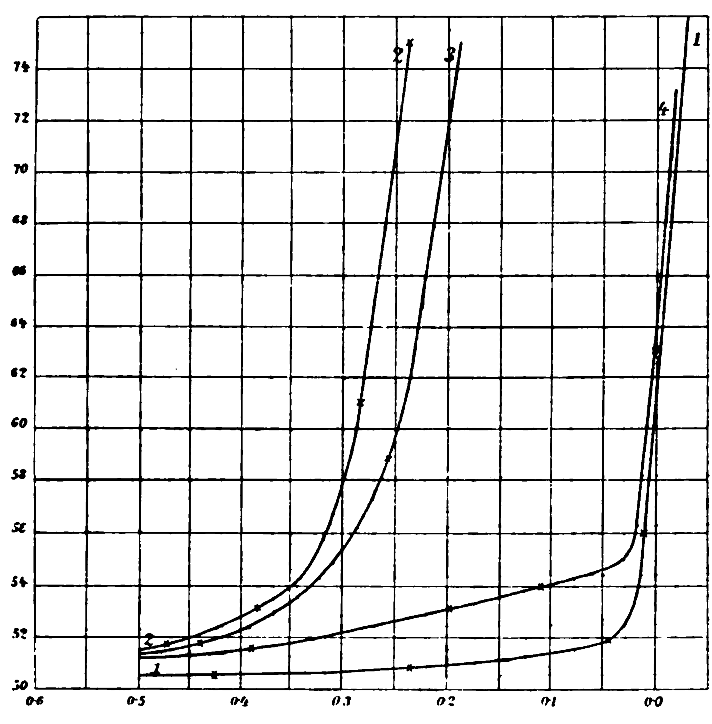


Fig. I.

II. Kupferkathode.

1. Normale Schwefelsäure (Fig. II, 1):

i	49·9	50·6	50·9	55·7	75	∞
v	0·241	0·050	-0·132	-0·311	-0·347	-0·405

2. Achtfach normale Salpetersäure (Fig. II, 2):

i	53·5	79
v	0·250	0·240

3. Normale Salpetersäure (Fig. II, 3):

i	50·2	51	57	∞
v	0·213	0·118	0·040	–0·006

4. $^1/_8$ normale Salpetersäure (Fig. II, 4):

i	50·3	50.5	50·8	54·6	69·5
v	0·218	0·120	0·022	–0·034	–0·074

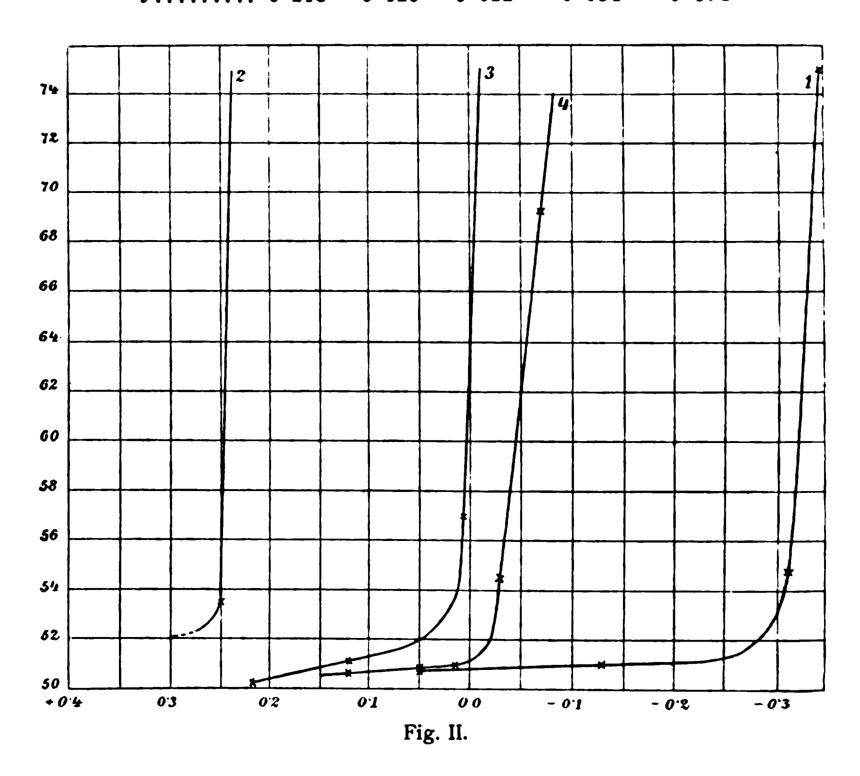


Fig. II.

Da es mir bei meinen späteren Versuchen darum zu tun war, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Reduktion der Salpetersäure nur zum Hydroxylamin führt, wurden Zersetzungskurven bei Zusatz von HNO_3 und $NH_2OH.H_2SO_4$ als Depolarisatoren aufgenommen. Zunächst war es interessant zu untersuchen, ob die besonders durch Tafel[1] wohlbekannte Reduzierbarkeit der Salpetersäure zu

[1] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *31*, 289 (1902).

Hydroxylamin an Quecksilberkathoden auch in den Stromkurven zum Vorschein kommt. Fig. III zeigt die Zersetzungsspannungskurven an einer Quecksilberkathode in Schwefelsäure als Normalfall, ferner in zweifach normaler Salpetersäure und normaler Hydroxylaminlösung.

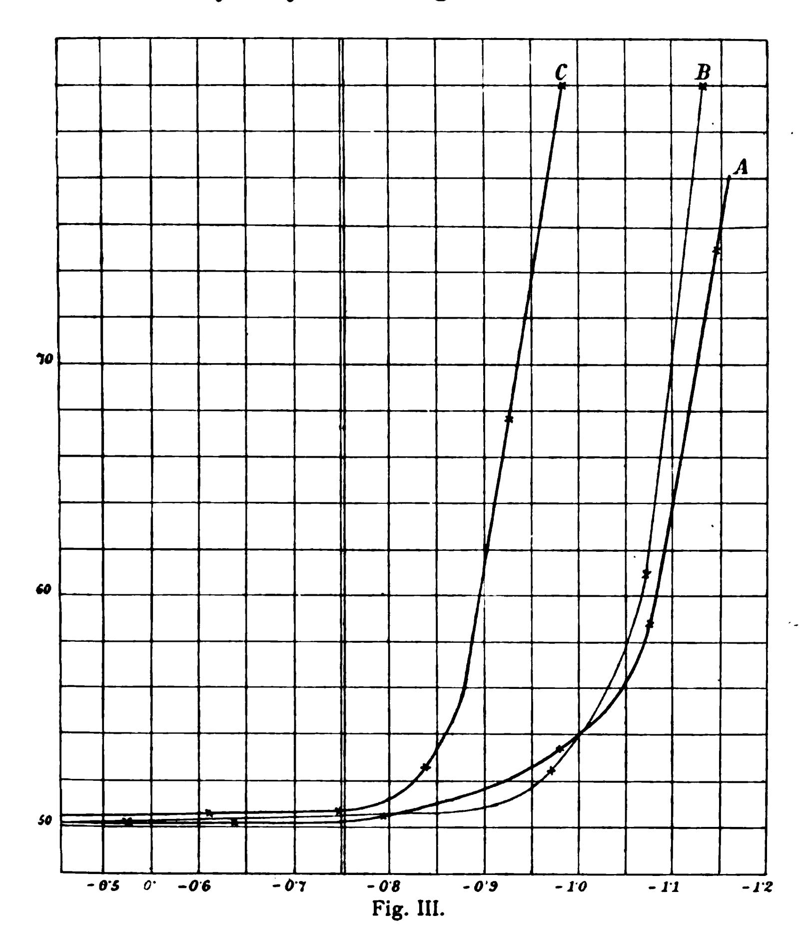


Fig. III.

A. Hg in $^1/_1$ normaler H_2SO_4:

i...........	50·1	50·2	50·2	50·5	53·3	58·6	77
v...........	−0·194	−0·387	−0·591	−0·794	−0·984	−1·075	−1·145

B. Hg in $^1/_1$ normaler $NH_2OH.H_2SO_4$:

i...........	50·2	50·4	52·6	61	∞
v...........	−0·53	−0·758	−0·972	−1·069	−1·134

C. Hg in zweifach normaler HNO_3:

i...........	50·1	50·3	50·4	50·7	52·6	63·7	
v...........	–0·163	–0·365	–0·558	–0·748	–0·839	–0·925	–0·982

Man ersieht hieraus, daß die Kurve in der Hydroxylaminlösung fast völlig mit der in reiner Schwefelsäure zusammenfällt, während schon zweifach normale Salpetersäure eine ganz beträchtliche Depolarisation hervorruft. Daraus wäre zu schließen, daß das Depolarisationspotential des Hydroxylamins ebenso hoch, wenn nicht höher liegt als das in Schwefelsäure zu erreichende Potential, d. h. daß Hydroxylamin an einer Quecksilberkathode kaum reduziert wird oder daß die Reduktion der Salpetersäure beim Hydroxylamin stehen bleibt.

Um das Depolarisationsvermögen des Hydroxylamins an verschiedenen Kathoden kennen zu lernen, seien in Fig. IV die entsprechenden Zersetzungsspannungskurven wiedergegeben.

a) Glattes Platin in $^1/_1$ normaler H_2SO_4:

i.........	50·2	50·2	50·7	54·9	68·3
v.........	0·213	–0·024	–0·126	–0·240	–0·315

α) Glattes Platin in Hydroxylaminsulfat:

i.....	50·1	50·8	51·6	53·2	55·6	60·3	68·8	79·5
v.....	0	–0·092	–0·152	–0·189	–0·226	–0·259	–0·296	–0·320

b) Cu in $^1/_1$ normaler Schwefelsäure:

i.........	50·6	50·9	55·7	75	∞
v.........	0·050	–0·132	–0·311	–0·347	–0·405

β) Cu in $^1/_1$ normalem Hydroxylaminsulfat:

i.........	50·2	50·6	53·8	68·2	79·6
v.........	0·210	0·014	–0·17	–0·256	–0·29

c) Platiniertes Platin in $^1/_1$ normaler Schwefelsäure:

i.........	50·8	50·7	50·6	50·8	51·9	∞
v.........	0·826	0·630	0·429	0·237	0·044	–0·034

γ) Platiniertes Platin in Hydroxylaminsulfat:

i...	51·3	55·6	67·5	65·5	65	58	58·6	72·7	∞
v...	0·304	0·214	0·132	0·08	0·06	0·02	–0·024	–0·032	–0·038

Am glatten Platin *(a)*, welches eine Überspannung von zirka 0·2 Volt aufweist, bewirkt Hydroxylamin eine sehr geringe Depolarisation (α). Etwas günstiger scheinen die Verhältnisse am Kupfer *(b)* zu liegen, an welchem der Zersetzungspunkt um fast 0·1 Volt erniedrigt wird (β). Am Quecksilber ist Hydroxylamin ein jedenfalls sehr schwacher Depolarisator (Fig. III). Nur am platinierten Platin *(c)* weist die sonderbare

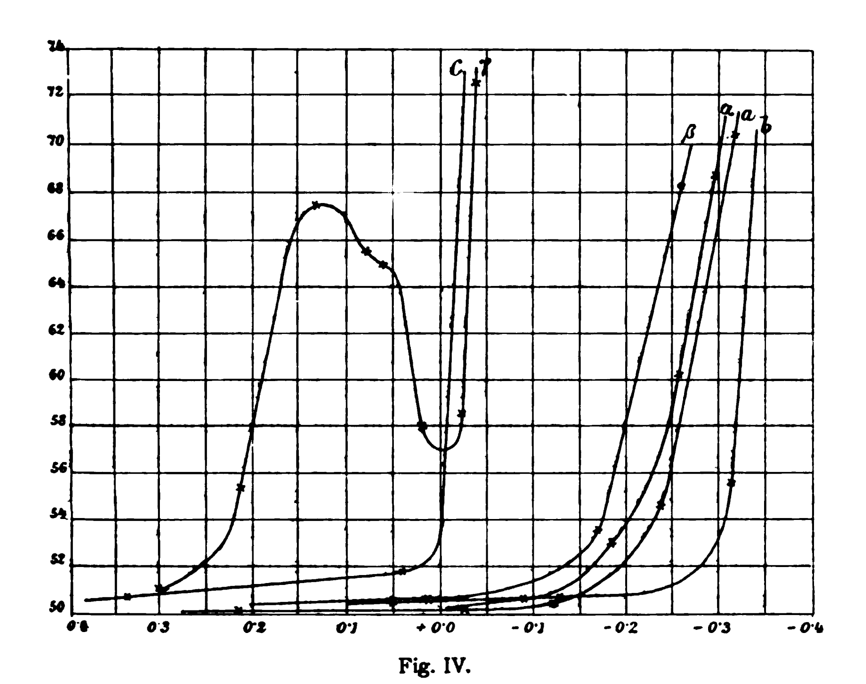


Fig. IV.

Gestalt der Zersetzungsspannungskurve bei Gegenwart von Hydroxylamin (γ) auf eine kräftige Depolarisation hin. Die im nachfolgenden beschriebenen Reduktionen haben diese Annahme mit ziemlicher Befriedigung bestätigt.

Das zur Abscheidung von Wasserstoff erforderliche Kathodenpotential beträgt $E = RT \ln \frac{P_H}{p_H} + v$, wobei v die Überspannung bedeutet. Befindet sich nun ein Depolarisator in Lösung, so wird Stromdurchgang bereits bei einem Potential erfolgen, welches unter dem Wasserstoffentwicklungspotential

liegt, indem ein Teil jenes Wasserstoffs verzehrt wird und ersetzt werden muß, welcher den Polarisationsstrom bewirkt. Die Stromausbeute beträgt 100 %. Ist jedoch der Depolarisator schwach, so sammelt sich aller Wasserstoff, welcher der Oxydation entgangen ist, an der Kathode an, das Kathodenpotential steigt und Wasserstoff entweicht gasförmig. Die Stromausbeute sinkt dann unter 100 %, indem sich die Stromarbeit auf die beiden Reaktionen verteilt:[1]

$$1.\ R\mathrm{NO} + 4\mathrm{H}^{\cdot} + 4\ominus \rightarrow R\mathrm{NH_2} + \mathrm{H_2O}$$

$$2.\ 2\mathrm{H}^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H_2}.$$

Je größer die Überspannung ist, desto schwerer geht Reaktion 2 vor sich, um so leichter kann Reaktion 1 eintreten. Ob man nun Tafel's Ansicht von der Überspannung als Verzögerung der Reaktion $2\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H_2}$ akzeptiert oder sich für die Nernst-Haber'sche Erklärung (siehe Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, p. 188) entscheidet, jedenfalls wird bei zwei Kathoden aus verschiedenem Metall mit entsprechender Überspannung bei gleichem Potential die verschiedene Stromstärke in der katalytischen Beschleunigung der Reaktion 1 durch das Kathodenmetall ihren Grund haben. Was nun die Reaktion 1 betrifft, so hängt ihre Geschwindigkeit zunächst von der Stärke des Depolarisators ab. Die Stärke des Depolarisators findet ihren Ausdruck im Oxydationspotential, d. i. dem erzeugten Sauerstoffdruck. Da nun die Einstellung des Gleichgewichtes Zeit beansprucht,[2] so ist es denkbar, mit einem schwächeren Depolarisator die gleiche Wirkung zu erzielen, wenn bei diesem die Einstellung des Gleichgewichtes katalysiert wird. Man ersieht hieraus, daß die Stärke des Depolarisators nicht genau durch die Zersetzungsspannungskurve wiedergegeben wird, sondern daß sich zwei Einflüsse teilweise verdecken können. Will man daher über die bei der Elektrolyse herrschenden Verhältnisse Kenntnis haben, so muß man eine vollständige Reduktion ausführen.

---

[1] Tafel, Zeitschr. für phys. Chemie, *34*, 199 (1899).

[2] Vergl. Ihle, Zeitschr. für phys. Chemie, *19*, 573 (1896).

Elektroreduktion des Hydroxylamins.

Die praktische Ausführung gestaltet sich zum Teil mit Anlehnung an Haber[1] folgendermaßen: Den Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie von sechs Elementen, welche zu 2, 4, 6 oder 12 Volt kombiniert werden konnten. Um diesen Primärstrom beliebig variieren zu können, wurde ähnlich wie bei der Haber'schen Anordnung in den Stromkreis außer einem variierbaren Widerstande noch ein durch einen Gefällsdraht ge-

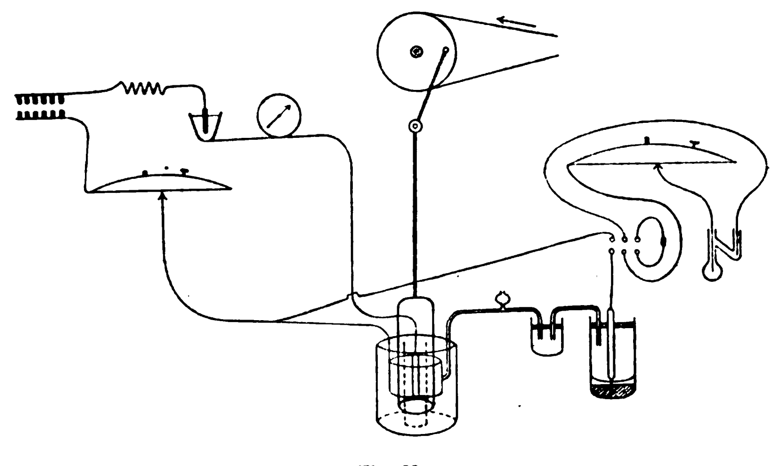


Fig. V.

schlossener Akkumulator geschaltet, von dessen Schleifkontakt der Strom zur Zersetzungszelle ging (vergl. Fig. V). Außerdem befanden sich im Hauptstromkreis ein Präzisionsampèremeter der Westoncompany, welches 0·005 Ampère abzulesen und auf 0·0005 Ampère zu schätzen erlaubte, und ein Silbercoulometer.

Als Elektrolysiergefäß diente ein starkwandiges Becherglas von 300 cm^3 Inhalt. In der Mitte desselben stand als Diaphragma eine Tonzelle, in deren Innern eine Platinanode von zirka 27 cm^2 Oberfläche in $^1/_1$ normale Schwefelsäure tauchte. Die Kathode hatte die Gestalt eines Zylindermantels

---

[1] Zeitschr. für Elektrochemie, *4*, 507 (1898).

und war außen mit einer Lösung von Paraffin in Xylol bestrichen, wobei nur eine kleine Fläche zum Anlegen des Hebers blank blieb. Die innere Fläche betrug zirka 120 cm^2. Zur Verbindung der Kathode mit der Normalelektrode diente ein rechtwinklig umgebogenes, in eine Spitze von zirka 0·3 *mm* Lumen ausgezogenes Glasröhrchen, welches sich mit der Spitze an den blanken Teil der Kathodenaußenfläche anlegte und andrerseits mit einem kleinen Glasgefäß in Verbindung stand, in welches auch das Ansatzröhrchen der Normalelektrode mündet. Die Verbindungen zwischen den Glasröhrchen waren durch Gummischläuche hergestellt, welche durch Quetschhähne abgedrückt waren und nur zur Messung geöffnet wurden. Als Normalelektrode diente die Elektrode Quecksilber, Quecksilbersulfat, normale Schwefelsäure, für welche Sauer[1] das Potential +0·962 Volt Ostwald'scher Zählung[2] (= 0·685 Volt Nernstscher Zählung) angibt. Die elektromotorische Kraft der Kombination Kathode-Normalelektrode wurde gegen einen Akkumulator kompensiert, dessen Spannung die Kompensation gegen ein Westonelement bestimmt wurde. Die Rührung im Elektrolysiergefäß besorgte ein Glasring, welcher an zwei vertikalen Glasstäben horizontal hing und durch Antrieb mit einem Heißluftmotor sich zwischen Kathode und Tonzelle etwa 120mal in der Minute auf- und abbewegen konnte.

Die einzigen Versuche, welche über die Elektroreduktion des Hydroxylamins vorlagen, sind die von Tafel.[3] Dieser Forscher arbeitete in sehr konzentrierten Lösungen (10%) von Hydroxylaminsulfat in 20 bis 50% Schwefelsäure.[4] Die Menge des reduzierten Hydroxylamins wurde durch Auffangen des entweichenden Wasserstoffs und Vergleich mit dem im Wasser-

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *47*, 171 (1903).

[2] Das Vorzeichen bezieht sich auf die Ladung des Metalls im offenen Zustande.

[3] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *31*, 319 (1902).

[4] Der Grund für die Ansicht Tafel's (Zeitschr. für anorgan. Chemie, *31*, 289 [1902]), daß bei Anwendung reichlicher Mengen von Schwefelsäure die Reduktion der Salpetersäure sich einfacher gestalten müßte als in rein wässerigen Lösungen von Salpetersäure, ist nicht einzusehen. Das Anion wird in gleicher Weise reduziert, ob es die Stromleitung besorgt oder nicht.

stoffcoulometer ausgeschiedenen bestimmt. An einer galvanisch verkupferten Kupferkathode findet nach Tafel gar keine Reduktion statt, an Blei und amalgamierten Bleikathoden ist die Stromausbeute von der Schwefelsäurekonzentration abhängig. Daraus zieht Tafel den Schluß, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt.

Ich habe nun Versuche angestellt, einerseits um die Reduktionsfähigkeit des Hydroxylamins an den verschiedenen Kathoden und bei verschiedenem Potential kennen zu lernen, andrerseits um die im ersten Teile gefundenen Beziehungen zu kontrollieren. Meine Versuche unterscheiden sich von denen Tafel's dadurch, daß mit weit geringerer Konzentration am Depolarisator, geringerer Konzentration an Säure, unterhalb des Wasserstoffentwicklungspotentials und bei möglichst konstant gehaltenem Kathodenpotential gearbeitet wurde.

Es wurden ca. 10 *g* Hydroxylaminsulfat in 1000 cm^3 normaler Schwefelsäure gelöst und der Gehalt durch Titration genau ermittelt. Versuche, bei denen Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde, wurden verworfen. Das Potential konnte fast niemals vollkommen konstant gehalten werden, sondern Schwankungen um einen Mittelwert waren unvermeidlich. Hatte sich einmal das Potential auf die gewünschte Höhe eingestellt, so wurde es nur durch Verschieben des Gleitkontaktes auf der in den Hauptstromkreis eingeschalteten Meßbrücke korrigiert.

I. Platinierte Platinkathode. Der Gehalt der Lösung an Hydroxylamin wird vor und nach der Reduktion nach der Raschig-Graham-Ott'schen Methode bestimmt: Eine Lösung von 0·1 *g* NH_2OH wird mit 20 cm^3 einer kaltgesättigten Eisenammonalaunlösung und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie hellgrün ist; der Kolben wird mit einem Bunsenventil verschlossen, 10 Minuten zum Kochen erhitzt und abkühlen gelassen. Sodann verdünnt man mit Wasser und titriert mit Permanganat, bis eine deutliche Rotfärbung zirka 5 Minuten stehen bleibt. Da jedoch die reduzierte Menge stets eine sehr geringe und somit die mögliche Genauigkeit eine beschränkte war, so wurde später diese indirekte Methode aufgegeben und

das gebildete Ammoniak nur direkt bestimmt: Man zerstört das Hydroxylamin durch Oxydieren der auf zirka 40° angewärmten Flüssigkeit mit Permanganat, macht stark alkalisch und destilliert das Ammoniak in gemessene Säure über.

Beim ersten Versuche ergab die Hydroxylaminbestimmung vor der Reduktion einen Gehalt von $2 \cdot 77 \times 10^{-2}$ Mol in 250 *cm*³, nach der Reduktion $2 \cdot 45 \times 10^{-2}$ Mol. Reduziert wurden daher $2 \cdot 62 \times 10^{-3}$ Mol, während die direkte Ammoniakbestimmung $2 \cdot 59 \times 10^{-3}$ Mol ergab (1·2% Fehler). Bedenkt man, daß zur Bestimmung nur 50 von 250 *cm*³ verwendet wurden, so ist die erreichte Genauigkeit genügend. Das gebildete Ammoniak wurde stets im Destillat mit Neßler'schem Reagens nachgewiesen.

Das Kathodenpotential wurde auf zirka +0·565 Volt[1] gegen die Normalelektrode, d. i. auf zirka +0·120 gegen eine Normalwasserstoffelektrode gehalten, wobei Schwankungen von ±0·048 unvermeidlich waren.

Das Silbercoulometer ergab eine Strommenge von 677·1 Coul, während einer reduzierten Menge von $2 \cdot 59 \times 10^{-3}$ Mol ein Stromverbrauch von 500·1 Coul entspricht. Die Stromausbeute beträgt somit 73·8% für das entstandene Ammoniak. Da nun während des ganzen Versuches nicht die geringste Bläschenbildung an der Kathode bemerkbar war, so ist nicht einzusehen, wozu die restlichen 26·2% Strommenge verbraucht wurden. Da nun bei den folgenden Versuchen die Stromausbeute sogar bis auf 10% sank, ohne daß Entwicklung von Wasserstoff bemerkt worden wäre, so ist man zur Annahme genötigt, daß ein Teil des Stromes zur Abscheidung von Wasserstoff verbraucht wurde, der sich zunächst in der Elektrode und sodann in der Flüssigkeit löst und von hier teils unsichtbar ins Freie diffundiert, teils durch den in der Flüssigkeit gelösten Luftsauerstoff verbrannt wird. Da nun infolge der lebhaften Rührung die Flüssigkeit stets an Luftsauerstoff gesättigt sein wird, so wird immer neuer Wasserstoff verbrannt. Ein Irrtum in Bezug auf die Bestimmung der durchgegangenen Strommenge ist ausgeschlossen, da sich die aus der abgeschiedenen Silbermenge

---

1 Vorzeichen der Elektrode gegen den Elektrolyten.

berechnete Coulombzahl in leidlicher Übereinstimmung mit jener befindet, welche aus den in entsprechenden Zeitabständen abgelesenen Stromstärken berechnet wurde. Obiger Versuch ergab: $\int J dt$ (graphisch berechnet) = 660·8 Coul, das Silbercoulometer ergab 677·1 Coul (2·4% Differenz). Ein zweiter Versuch ergab: $\int J dt$ = 586·4 Coul, nach der abgeschiedenen Silbermenge = 592·8 Coul (1·1% Differenz).

Eine Irrung in der Menge des entstandenen NH_3 ist infolge der Kontrolle durch die Hydroxylaminbestimmung vor und nach der Reduktion ebenfalls ausgeschlossen.

Es dürfte interessant sein, zahlenmäßig den Verlauf einer Reduktion zu verfolgen. Tabelle I gibt hievon ein Bild.

Tabelle I.

Zeit	Kathodenpotential gegen die Normalelektrode	s	Stromstärke, Ampère
1h37m	—	30	0·0425
2 0	0·585	50	0·0590
5	0·599	45	0·054
10	0·599	42	0·050
15	0·567	40	0·050
20	0·602	41·5	0·049
25	0·606	40	0·0465
30	0·600	39	0·045
35	0·592	37·5	0·045
40	0·596	37	0·044
45	0·586	35	0·041
50	0·523	34·5	0·040
55	0·517	35·5	0·045
3 0	0·601	37·5	0·0445
5	0·613	35·5	0·041
10	0·601	34	0·040
15	0·590	33	0·039
20	0·578	32	0·039

Zeit	Kathodenpotential gegen die Normalelektrode	*s*	Stromstärke, Ampère
3^h30^m	0·590	31	0·0375
40	0·594	29·5	0·035
50	0·588	28·5	0·0345
4 0	0·568	27	0·0325
15	0·592	26	0·031
30	0·596	24·5	0·030
45	0·575	23	0·029
5 0	0·575	22	0·0275
15	0·580	21·5	0·0275
37	0·586	20·7	0·026
6 07	0·590	19·5	0·025

In der ersten Spalte ist die Zeitangabe, bei welcher das daneben stehende Potential und die Stromstärke gemessen wurde. *s* bedeutet Zentimeter an der in den Hauptstromkreis eingeschalteten Meßbrücke und gibt ein Bild, wie der zugeführte Strom verstärkt oder geschwächt werden mußte, um das Kathodenpotential konstant zu halten.

Man sieht zunächst, daß die Kathode einer Vergrößerung der angelegten elektromotorischen Kraft nur langsam mit ihrem Potential folgt; z. B. $2^h\,20^m$ war das Potential bis auf die ungewünschte Höhe von 0·602 Volt gestiegen. Um dasselbe zu verkleinern, wurde der Schleifkontakt von 41·5 auf 40 *cm* zurückgeschoben. Trotzdem steigt das Potential in den folgenden 5 Minuten noch auf 0·606 zufolge der nach $2^h\,15^m$ durchgeführten Vergrößerung von *s*. Den umgekehrten Fall des Nachhinkens des Potentials bei Vergrößerung der angelegten Spannung kann man zwischen $2^h\,55^m$ und 3^h beobachten u. s. w. Daraus erhellt, daß das Einhalten eines bestimmten Kathodenpotentials schwierig ist.[1]

---

[1] Eine ähnliche Erscheinung scheint der Bemerkung Haber's (Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 249 und 252 [1900]) zu Grunde zu liegen, daß in saurer

Ferner fällt auf, daß die Stromstärke von 0·059 zu Beginn auf 0·025 am Ende des Versuches gesunken ist. Diese Tatsache läßt sich nicht aus der Abnahme des Depolarisators begreifen. Denn im ganzen ist von $2·677 \times 10^{-2}$ Mol Hydroxylamin nur $2·59 \times 10^{-3}$ Mol reduziert worden, d. i. zirka der zehnte Teil, während die Stromstärke auf mehr als die Hälfte gesunken ist. Andrerseits hat Ruß[1] gerade das Gegenteil beobachtet, daß nämlich bei vorhergegangener Polarisation eine bedeutend größere Strommenge bei gleichem Potential das System zu passieren pflegt.

Da nun diese Erscheinung durchwegs bei allen angestellten Versuchen auch an anderen Kathoden und auch mit salpetriger Säure als Depolarisator beobachtet wurde, so scheint eine Zufälligkeit ausgeschlossen.

II. Versuch. Als Kathode wurde eine galvanisch verkupferte Cu-Kathode verwendet von den gleichen Dimensionen wie die Pt-Kathode in Versuch I. Zunächst zeigt sich, daß das Potential sich leicht einstellt und leichter konstant zu halten ist als am platinierten Platin. Die Schwankungen betrugen nur $\pm$ 0,003 Volt bei einer Mittellage von 0·297 Nernst'scher Zählung. Die Stromstärke sinkt auch hier, aber nicht so stark wie am platinierten Platin. Der mittlere Betrag derselben ist bedeutend geringer als am platinierten Platin. Bemerkenswert ist jedoch, daß eine Reduktion dennoch stattfindet, aber in so geringer Menge, daß es leicht erklärlich ist, daß Tafel bei seiner Versuchsanordnung dieselbe übersehen hat. Die Diskussion der reduzierten Mengen folgt später. Tabelle II gibt ein Bild des Reaktionsverlaufes.

Lösung die Elektrode aus platiniertem Platin nicht so rasch und sicher in ihrem Potential bei Veränderungen der Stromstärke folgt wie am glatten. Auch Tafel (Zeitschr. für phys. Chemie, *50*, 647 [1905]), welcher unter Wasserstoffentwicklung arbeitet, beobachtet bei den meisten Metallen bei gewöhnlicher Polarisation, daß das Potential während der Elektrolyse langsam zeitliche Veränderungen (Übergang aus dem Elevations- in den Depressionszustand) aufweist, allerdings mit Ausnahme des platinierten Platins und Quecksilbers.

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *44*, 645 (1903).

Tabelle II.

Zeit	Kathoden-potential	s	Stromstärke
1h51m	—	—	—
2 5	0·983	47	0·02
15	0·985	45	0·02
25	0·984	43	0·0175
35	0·978	42	0·0175
45	0·979	42	0·016
55	0·981	42	0.016
3 15	0·987	42	0·0155
30	0·984	41	0·0155
45	0·985	40·5	0·015
4 0	0·984	40·5	0·015
20	0·981	40	0·015
40	0·982	40·3	0·0145
5 0	0·981	41	0·015
30	0·983	42	0·015
6 0	0·981	42	0·0155
51	0·985	40·5	0·0145

Die Stromausbeute beträgt nur 15·5%, wiewohl nicht die geringste Blasenbildung beobachtet wurde.

III. Bleikathode, präpariert nach Tafel.[1] Die Einstellung des Potentials folgt sicher und bleibt konstant während des ganzen Versuches. Die Stromstärke sinkt innerhalb der Versuchsdauer von 4 Stunden von 0·02 bis 0·16 Ampère. Die Stromausbeute beträgt 9·78%. Bläschenbildung wurde nicht beobachtet.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *34*, 204 (1900).

IV. Amalgamierte Bleikathode. Das Potential zeigt nur geringe Schwankungen. Dagegen nimmt die Stromstärke zu.

Tabelle III.

Zeit	Kathoden-potential	s	Stromstärke
2h43m	—	—	—
3 7	1·431	44·6	0·0125
35	1·423	47	0·015
4 0	1·431	49·5	0·0175
30	1·429	49·5	0.0175
5 0	1·427	50	0·0175
55	1·421	50·5	0·019
6 13	1·431	52	0·02

Die Stromausbeute beträgt nur 11·6 %. Wasserstoffbläschen nicht beobachtet. Beim Einhalten des gleichen Potentials von zirka 1·426 (gegen die Normalelektrode) treten am rauhen Blei bereits Bläschen von Wasserstoff auf.

V. Nickelkathode, glatt mit Seesand abgerieben. Das Kathodenpotential zeigt Schwankungen von 0·01 Volt um die Mittellage von 0·860 gegen die verwendete Normalelektrode. Auch hier nimmt die Stromstärke bei konstantem Potential mit der Zeit innerhalb 3 Stunden von 0·016 bis 0·026 Ampère zu. Stromstärke 14·9 %.

VI. Zinnkathode. Das Potential schwankt um 0·005 um die Mittellage von 1·259 Volt gegen die Normalelektrode; auch hier nimmt die Stromstärke während zirka 3 Stunden von 0·01 bis 0·0208 Ampère zu. Stromausbeute 12 %. Wasserstoffabscheidung wurde nicht beobachtet.

VII. Glattes Platin. Das Potential schwankt um 0·008 um die Mittellage von 0·704 gegen die Normalelektrode. Die Stromstärke nimmt jedoch hier ebenso wie am platinierten Platin allmählich ab.

Tabelle IV.

Zeit	Kathoden-potential	s	Stromstärke
10h 7m	—	—	—
30	0·703	40	0·0108
11 0	0·701	39	0·0108
45	0·707	40	0·0103
12 30	0·712	40	0·0103
1 0	0·708	35	0·00998
2 0	0·695	30	0·0088
30	0·708	33	0·00998
3 42	0·710	33	0·0093

Stromausbeute 16·9 %. Wasserstoffentwicklung wurde nicht beobachtet. Es fällt die geringe Stromstärke gegenüber der am platinierten Platin beobachteten auf.

Auf die Wiedergabe der Resultate an einer Zinkkathode muß verzichtet werden, da sich dieselbe stark löste. Die Stromstärke betrug bei einem Potential von 0·743 Volt (Nernst'scher Zählung) 0·024 Ampère und stieg innerhalb dreier Stunden auf 0·033.

Um nun eine Übersicht über die Resultate der Reduktion von Hydroxylaminsulfat an verschiedenen Elektroden zu bekommen, sind dieselben in Tabelle V zusammengestellt. Das Kathodenpotential wurde auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen. Die Gesamtkonzentration an Hydroxylaminsulfat, welches stets in 250 cm^3 normaler Schwefelsäure gelöst wurde, ist in $^1/_{100}$ Mol angegeben. Ein Maß der Reduktionsgeschwindigkeit wäre die Stromstärke und Haber[1] setzt daher $-\frac{dc}{dt} = kJ$. Wie die Stromausbeuten lehren, ist dies jedoch hier nicht gestattet, da nur ein Bruchteil der Strommenge zum

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 196 (1900).

Reduktionsprozeß verwendet wird. Dagegen erhält man eine die Stärke des Reduktionsvorganges darstellende Zahl, wenn man aus der analytisch bestimmten Menge die in der Zeiteinheit reduzierte Menge berechnet und die Gesamtkonzentration durch diese dividiert unter der Voraussetzung, daß die reduzierte Menge der Konzentration des Depolarisators proportional ist. Die so erhaltene Zahl stellt den in der Sekunde reduzierten Bruchteil der Gesamtkonzentration vor. Allerdings ist dies nur ein Mittelwert, da sich die Stromstärke mit der Zeit ändert (siehe Tabelle V auf p. 130).

Wollte man nun ein vollständiges Bild der Reduktion an den verschiedenen Elektroden haben, so wäre es nötig, die gleichen Messungen noch bei einer Reihe von anderen Potentialen ohne und mit Wasserstoffentwicklung vorzunehmen. Erst dann könnte man die Beziehung zwischen Kathodenpotential und reduzierter Menge beurteilen. Da ich mich aber bestrebt habe, das Potential in der nächsten Nähe des Knickpunktes der Stromstärkepotentialkurven, aber noch unter dem Wasserstoffentwicklungspotential zu wählen, so erscheinen die Versuche bei den eingehaltenen Potentialen dennoch vergleichbar.

Man sieht aus der Tabelle, daß durchaus nicht dem gleichen Kathodenpotential auch die gleiche Stromstärke entspricht, eine Tatsache, auf welche E. Müller[1] und Ruß[2] bereits hingewiesen haben. Von allen untersuchten Elektroden zeigt platiniertes Platin beim niedrigsten Kathodenpotential die weitestgehende Reduktion. Bedeutend geringer ist die reduzierte Menge am Nickel, wiewohl das eingehaltene Potential um 0·28 Volt höher liegt. Kupfer beschleunigt die Reduktion noch weniger, dann folgt Quecksilber, Zinn und blankes Platin; für die Reduktion am ungünstigsten ist Blei. Das höchste Potential läßt sich am amalgamierten Blei erreichen und dennoch ist die Reduktionsschnelligkeit 14mal kleiner als am platinierten Platin, wenn dessen Potential um 0·84 Volt niedriger ist. Platiniertes Platin katalysiert demnach die Reaktion $NH_2OH + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow NH_3 + H_2O$ am stärksten.

---

[1] Zeitschr. für anorgan. Chemie, *26*, 1 (1900).

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, *44*, 641 (1900).

Tabelle V.

Kathodenmaterial	Kathodenpotential in Nernst'scher Zählung	Gesamtkonzentration in $^{1}/_{100}$ Mol	In der Sekunde reduzierte Menge in 10^{-8} Mol	$\frac{\text{Gesamtkonzentration}}{\text{In der Sekunde reduzierte Menge}} \times 10^{-5}$	Stromausbeute in Prozenten
Platiniertes Pt	$-0·105 \pm 0·03$	2·68	14·0	1·92	73·8
Glattes Pt	$+0·019$	2·97	0·87	34·1	16·9
Verkupfertes Cu ...	$+0·3 \pm 0·004$	3·19	1·34	23·8	15·5
Abgeriebenes Pb ...	$+0·374 \pm 0·01$	3·77	0·909	41·5	9·8
Hg in Pb	$+0·741$	2·89	1·07	27·0	11·5
Ni	$+0·175$	2·89	1·56	18·5	14·9
Sn	$+0·574$	2·89	1·0	28·9	12·0

Vergleicht man diese Resultate mit den aus den Depolarisationskurven gezogenen Schlüssen, so findet man eine gute Übereinstimmung.

Was endlich die Stromausbeuten anbetrifft, so ist das Fehlen von 27 bis 91% auffallend. Da doch ein anderes Reduktionsprodukt als Ammoniak nicht zu erwarten ist, so ist man zu den früher erwähnten Annahmen gezwungen.

Eine Aufklärung für die merkwürdige Erscheinung, daß an Kupferkathoden Salpetersäure glatt zu Ammoniak reduziert wird, während an Blei- und Quecksilberkathoden Hydroxylamin entsteht, kann auf Grund dieser Tatsachen ebenfalls nicht gegeben werden. Es wäre vielmehr zu erwarten, daß, wenn diese Reaktion die entscheidende wäre, am platinierten Platin am weitestgehenden Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird; am Blei dagegen steht die geringe Reduktionsgeschwindigkeit mit obiger Erscheinung in Einklang.

Reduktion salpetriger Säure.

Über diesen Gegenstand wurden schon mehrere Arbeiten publiziert.[1] Zorn erhielt bei der Elektrolyse von Natriumnitrit an Platinkathoden nur Ammoniak, an Quecksilberkathoden Hydroxylamin und Natriumnitrit und bei weiterer Reduktion erst nach Verschwinden des entstandenen Natriumnitrits Ammoniak. Hydroxylamin aber bildete sich immer, auch wenn noch Nitrit vorhanden war. Zechlin dagegen hat gezeigt, daß Hydroxylamin auch an allen anderen Kathoden entsteht, während das Auftreten von untersalpetriger Säure an Quecksilberkathoden gebunden ist. Ber Suler reduziert 5- bis 25prozentige Kaliumnitritlösungen an Zinkkathoden mit der konstanten Stromdichte von 2 Ampère pro 1 dm^2. Natürlich muß die Kathodenflüssigkeit durch die Elektrolyse alkalisch werden. Er findet, daß Erhöhung der Konzentration die Ausbeute an Ammoniak vermehrt, die an Hydroxylamin vermindert. Änderung der Stromdichte durch Änderung der Stromstärke bei

[1] Zorn, Berl. Ber., *12*, 1509; Ber Suler, Zeitschr. für Elektrochemie, *7*, 831 (1901); Zechlin, Dissertation, Gießen 1899.

gleicher Kathodenfläche ist ohne Belang, Vergrößerung der Stromdichte durch Verkleinern der Kathodenfläche bei konstanter Stromstärke verringert die Ausbeute an Hydroxylamin und Ammoniak. Der Einfluß der Temperatur macht sich dahin geltend, daß Erhöhung der Temperatur die Ausbeute an Hydroxylamin verringert. Über das dabei herrschende Kathodenpotential finden sich keine Angaben.

Über die Reduktion der salpetrigen Säure in saurer Lösung lagen keine Versuche vor. Eine saure Lösung, welche in Bezug auf Natriumnitrit $^1/_{10}$ normal ist, behält nur dann ihren Gehalt an salpetriger Säure, wenn man diese durch Essigsäure in Freiheit setzt. Um die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zu vermehren, wurde Natriumacetat zugesetzt. Die Flüssigkeit war somit in Bezug auf Natriumnitrit 0·1 normal, in Bezug auf Essigsäure 0·1 normal und in Bezug auf Natriumacetat normal. Einige Versuche wurden bei 0° ausgeführt, die späteren bei Zimmertemperatur, weil sich der Gehalt obiger Lösung an salpetriger Säure auch bei zirka 20° ziemlich gut hält.

Bei einer so geringen Wasserstoffionkonzentration bedarf es einer größeren Spannung zur Abscheidung desselben. Nehmen wir die Dissoziation des normalen Natriumacetats zu 60% an, so berechnet sich die Dissoziation der 0·1 normalen Essigsäure nach Zusatz von Natriumacetat folgendermaßen:

c' ist die Konzentration der nichtdissoziierten Essigsäure,
c'_1 ist die Konzentration des Wasserstoffions,
0·000018 ist die Dissoziationskonstante der Essigsäure:

$$0{\cdot}000018\, c' = c'_1\,(c'_1 + 0{\cdot}6)$$
$$c' + c'_1 = 0{\cdot}1.$$

Somit $c'_1 = 0{\cdot}00000293$.

Nimmt man die Wasserstoffionkonzentration normaler Schwefelsäure zu 55% an, so ergibt die Nernst'sche Formel $\varepsilon = 0{\cdot}058 \log \frac{c}{c_1}$ eine Spannungsdifferenz von 0·306 Volt, um welche das Kathodenpotential in obiger Essigsäurelösung erhöht werden muß.

I. Glattes Platin. Addiert man zu diesen 0·306 Volt die Überspannung am glatten Platin, so ergibt sich eine Zersetzungs-

spannung von etwas über 0·406 Volt. Es wurde beim konstanten Potential von 0·409 ± 0·07 (gegen eine Normalwasserstoff-elektrode) gearbeitet. Wie die beigefügte Tabelle ergibt, ist die Stromstärke ungefähr doppelt so groß als bei Gegenwart von Hydroxylamin unter analogen Bedingungen. Die Stromstärke nahm anfangs ab, um später wieder auf den Anfangswert und darüber hinaus zu steigen.

Tabelle VI.

Zeit	Kathoden-potential	*s*	Stromstärke
4h29m	—	50	—
35	1·100	50	0·02
5 8	1·102	50	0·015
38	1·10	48	0·014
6 8	1·022	48	0·014
38	1·024	55	0·017
7 8	1·020	63	0·0205
30	1·020	67	0·022
8 18	1·168	70	0·022
23	1·123	60	0·020
35	1·062	60	0·021
39	1·088	60	0·021

Es sei darauf hingewiesen, daß das Schwanken der Stromstärke von ganz unbekannten und wechselnden Ursachen hervorgerufen wird. Während in diesem Versuche die Stromstärke erst ab- und dann zunahm, konnte in einem zweiten Versuch nur ein konstantes Sinken beobachtet werden. Unter den Reduktionsprodukten konnte nur Ammoniak mit Neßlerschem Reagens (nach der Destillation) nachgewiesen werden, während eine Probe auf Hydroxylamin mit Fehling'scher Lösung resultatlos blieb, sei es, daß überhaupt keines entstanden ist oder seine Menge zu gering war, um analytisch faßbar zu sein.

Was nun die reduzierte Menge an Ammoniak betrifft, so wurden von $2\cdot5\times10^{-2}$ Mol HNO_2 in 4 Stunden 10 Minuten $0\cdot0715\times10^{-3}$ Mol reduziert bei einer Stromausbeute von $14\cdot8\%$ (Gasentwicklung niemals bemerkt); d. h. es wurden in einer Sekunde $0\cdot477\times10^{-8}$ Mol, und das ist der $52\cdot4\times10^{5}$te Teil der Gesamtkonzentration, reduziert. Wiewohl somit die Stromstärke ungefähr doppelt so groß ist als bei Gegenwart von Hydroxylamin, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion $NH_2OH+H_2 \rightarrow NH_3+H_2O$ am glatten Platin größer als die Reaktion $HNO_2+3H_2 \rightarrow NH_3+2H_2O$, wenn der Wechsel im Lösungsmittel von Schwefelsäure zu Essigsäure keinen Einfluß hat. Der Versuch war bei 0° ausgeführt.

II. Platinierte Platinkathode. Die Zersetzungsspannung ist bei zirka 1·0 Volt zu erwarten. Um daher Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, wurde das Potential innerhalb der ersten 30 Minuten auf 0·946 gebracht und dann durch Änderung der Stromzuführung auf $0\cdot955\pm0\cdot01$ Volt durch weitere 3 Stunden gehalten. Die Stromstärke ist anfangs sehr groß, muß aber infolge steigenden Kathodenpotentials allmählich so weit verkleinert werden, bis sie am Ende des Versuches nur den zehnten Teil des Anfangswertes besitzt. Es ist klar, daß bei einer solchen Inkonstanz die aus den analytischen Daten berechnete Reduktionsgeschwindigkeit stark von der Dauer des Versuches abhängt.

Bei einer Gesamtkonzentration von $2\cdot5\times10^{-2}$ Mol wurden während 12.600 Sekunden 2·62 Mol NH_3 gebildet, somit in der Zeiteinheit im Durchschnitt $2\cdot08\times10^{-7}$ Mol, d. i. der $1\cdot2\times10^{5}$te Teil des ganzen. Dieser Wert bildet durch seine Größe dieselbe Ausnahmsstellung, wie sie bei der Reduktion des Hydroxylamins am platinierten Platin gefunden wurde. Auch die große Stromausbeute von $86\cdot4\%$ erinnert an die genannte Reduktion. Platiniertes Platin bewirkt eine zirka 50mal größere Reduktionsgeschwindigkeit als glattes Platin bei einem um zirka 0·14 Volt stärkeren Potential. Der katalytische Einfluß der Platinierung ist somit unverkennbar.

Interessant ist weiters die Tatsache, daß bei dem eingehaltenen Potential kein entstandenes Hydroxylamin nachgewiesen werden konnte, wiewohl drei Fünftel der reduzierten

Flüssigkeit einige Minuten lang mit Fehling'scher Lösung gekocht wurden.

Tabelle VII gibt den Reduktionsverlauf wieder.

Tabelle VII.

Zeit	Kathodenpotential	Stromstärke
8h52m	—	0·1
9 0	—	0·342
20	0·946	0·3345
30	0·963	0·303
40	0·942	0·226
50	0·953	0·195
10 0	0·942	0·161
10	0·959	0·148
20	0·968	0·130
30	0·963	0·110
40	0·968	0·100
50	0·968	0·086
11 30	0·965	0·053
12 22	0·968	0·034

Reduziert man jedoch am platinierten Platin bei höherem Potential, so läßt sich durch Fehling'sche Lösung das Auftreten von Hydroxylamin unter den Reduktionsprodukten nachweisen.

III. Kupferkathode. Es wurde beim Potential von zirka 1·27 Volt, d. i. 0·585 gegen eine Normalwasserstoffelektrode reduziert. Hiebei blieb die Stromstärke ziemlich konstant, während sie bei der Reduktion des Hydroxylamins sank. Die Stromstärke ist auch hier größer als bei der Reduktion des Hydroxylamins. Die Stromausbeute erreicht einen Betrag von 39·5% an NH_3, während Hydroxylamin überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Da auch in diesem Falle keine Gasentwicklung stattfand, so ist das Fehlen von 60·5% Strommenge ebenso auffallend wie in allen übrigen Fällen.

Bestimmt man die Menge des gebildeten NH_3 quantitativ, so findet man, daß bei einer Gesamtkonzentration von $2 \cdot 508 \times 10^{-2}$ Mol HNO_2 in 4 Stunden 30 Minuten an Ammoniak $0 \cdot 331 \times 10^{-3}$ Mol gebildet wurden, d. i. $2 \cdot 04 \times 10^{-8}$ Mol oder der $12 \cdot 3 \times 10^{5}$te Teil der Gesamtkonzentration in der Sekunde. Salpetrige Säure wird also doppelt so rasch am Kupfer reduziert als Hydroxylamin. Der Versuch war bei 0° ausgeführt.

IV. Kupferkathode. Temperatureinfluß. Über den Einfluß der Temperatur bei Elektroreduktionen schreibt Haber:[1] »Die Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, daß der Temperaturkoeffizient der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit vergleichsweise klein ist gegen die Werte, welche wir bei den Temperaturkoeffizienten rein chemischer Reaktionen beobachten.«

Tafel[2] findet, daß eine Temperatursteigerung die Reduktion des Caffeïns in verdünnter Schwefelsäure beschleunigt, aber nur in verhältnismäßig geringem Grade.

Ich habe, um den Einfluß der Temperatur kennen zu lernen, den gleichen Versuch, wie der vorhergehende war, bei 18 bis 19° durchgeführt und fand, daß die Stromausbeute nur von 39·5 auf 42% gestiegen war. In der Zeiteinheit wurde der $9 \cdot 3 \times 10^{5}$te Teil der Gesamtkonzentration reduziert; die Reduktionsgeschwindigkeit steigt also mit der Temperatur, aber unbedeutend.

Nebenbei sei auch der Einfluß an Rührgeschwindigkeit wiedergegeben. Beim Einstellen der Rührung betrug beim Potential 1·280 die Stromstärke 0·0270, bei 44 Rührbewegungen (auf- und abwärts) in einer Minute stieg sie auf 0·0290, bei 86 Rührbewegungen auf 0·0297 und bei 108 auf 0·030. Die Stromstärke scheint sich also bei zunehmender Rührgeschwindigkeit einem Maximum zu nähern.

V. Ein weiterer Versuch wurde an Kupferkathoden bei dem Potential von $1 \cdot 47 \pm 0 \cdot 04$ vorgenommen. Hiebei stellte es sich heraus, daß bei höheren Potentialen der Zustand der Elektrode ein stark veränderlicher war, während sich bei einem

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 204 (1900).

[2] Ebenda, *34*, 222 (1900).

um 0·2 Volt tieferen Potential während der ganzen Versuchszeit die Stromstärke konstant gehalten hatte. Tabelle VIII zeigt den Gang des Versuches.

Tabelle VIII.

Zeit	Kathoden-potential	Stromstärke
2^h40^m	—	0·2001
55	1·427	0·199
3 12	1·461	0·197
23	1·476	0·1955
40	1·500	0·1944
4 0	1·510	0·150
12	1·512	0·130
20	1.506	0·117
5 5	1·489	0·060
15	1·491	0·059
40	1·497	0·059
55	1·512	0·057

Bei einer Stromausbeute von 41°/₀ wurden in der Sekunde $8 \cdot 99 \times 10^8$ Mol NH_3 gebildet, also der $2 \cdot 78 \times 10^{5te}$ Teil der Gesamtkonzentration. Hydroxylamin konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Da es nun möglich ist, mit Fehlingscher Lösung noch 1×10^{-5} Mol Hydroxylamin qualitativ nachzuweisen und die Gesamtmenge der entstandenen NH_3 $1 \cdot 052 \times 10^{-3}$ Mol betrug, so ist die Anwesenheit von Hydroxylamin neben Ammoniak in mehr als 1°/₀ der NH_3-Mengen unmöglich. Die spezifische Wirkung der Kupferkathode besteht somit darin, daß an derselben am raschesten die HNO_3 zu NH_3 und nur zu diesem reduziert wird.

Beobachtet man bei diesem Versuche die Veränderungen der Stromstärke, so fällt auf, daß man, um das Potential kon-

stant zu halten, die Stromstärke bis auf den vierten Teil des Anfangswertes verringern muß.

Geht man andrerseits von kleinem Kathodenpotential aus und vergrößert im Laufe des Versuches sukzessive die Primärspannung und damit das Kathodenpotential und die Stromstärke, so erreicht man, wie nachfolgende Tabelle beweist, das gleiche Potential von 1·47 Volt mit der fünf- bis sechsfachen Stromstärke, eine Erscheinung, welche den Angaben von Ruß[1] entspricht.

Tabelle IX.

Potential	Stromstärke	Potential	Stromstärke	Potential	Stromstärke
0·509	0·0062	1·175 }	0·077	1·283	0·126
0·691	0·0075	1·103 }	0·086	1·349	0·146
0·774	0·013	1·133	0·096	1·362	0·154
0·877	0·018	1·151	0·095	1·374	0·163
0·966	0·026	1·168	0·100	1·407	0·185
1·069	0·045	1·217 }	0·110	1·423	0·210
1·153	0·061	1·140 }	0·116	1·443	0·250
1·170	0·071	1.210	0·117	1·461	0·295
		1·225	0·1205	1·661	0·390

An den mit einer Klammer bezeichneten Stellen war ich gezwungen, behufs Einschaltung einer größeren Primärspannung den Strom auf kurze Zeit zu unterbrechen. Die Folge ist (nach Wiedereinschaltung) ein Sinken des Potentials trotz der gesteigerten Stromstärke. Der Versuch der Stromunterbrechung wurde wiederholt und es gelang so, die zweifache Stromstärke bei demselben Kathodenpotential zu erreichen.

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *44*, 645 (1903).

Tabelle X.

Zeit	Kathoden-potential	Stromstärke
$11^h\ 0^m$	1·490	0·200
13 bis $11^h 14^m$	unterbrochen	
14	1·246	0·2002
19	1·426	0·2001
25	1·450	0·198
31	unterbrochen	
32	1·440	0·498
37	1·485	0·476
45	1·540	0·445
49	1·610	0·418

Der durch die Stromunterbrechung erreichte »Elevationszustand« (Tafel) scheint sehr wenig stabil zu sein, denn die Stromstärke sinkt innerhalb weniger Minuten wieder beträchtlich.

Überläßt man Kathodenpotential und Stromstärke von allem Anfang an sich selbst, ohne die Primärspannung zu ändern, so steigt das Potential in 3 Stunden allmählich von 1·226 bis 1·438, während die Stromstärke von 0·119 bis 0·098 allmählich sinkt. Dieses Sinken der Stromstärke kann nicht vollkommen auf Abnahme der Konzentration des Depolarisators gesetzt werden.

VI. Amalgamierte Bleikathode. Es zeigt sich die gleiche Erscheinung wie am platinierten Platin. Bei entsprechend geringen Kathodenpotentialen tritt Ammoniak auf, bei höheren wurde Hydroxylamin nachgewiesen. Bei einem Potential von $1·55 \pm 0·01$ gegen die Normalelektrode beträgt bei einer Stromausbeute von 13·6% die in der Zeiteinheit entstandene

Ammoniakmenge $1 \cdot 64 \times 10^{-8}$ Mol, beim Potential von $1 \cdot 58 \pm 0 \cdot 01$ beträgt bei einer Stromausbeute von $6 \cdot 7\%$ die in der Zeiteinheit entstandene NH_3-Menge $1 \cdot 25 \times 10^{-8}$, beim Potential von $1 \cdot 63$ beträgt bei einer Stromausbeute von $4 \cdot 3\%$ die in der Zeiteinheit entstandene NH_3-Menge $1 \cdot 1 \times 10^{-8}$, beim Potential von $1 \cdot 65$ konnte kein NH_3 quantitativ bestimmt werden.

Reduziert man jedoch bei noch höheren Kathodenpotentialen unter Wasserstoffentwicklung, so tritt Hydroxylamin ($26 \cdot 9\%$) und Ammoniak ($12 \cdot 3\%$) auf. Das Ammoniak scheint in diesem Falle aus primär gebildetem Hydroxylamin entstanden zu sein.

Zusammenfassung.

Die Regel vom abgestuften Potential ist von beschränkter Anwendbarkeit. Die Fälle, in denen ihre einfache Anwendung nicht zur praktischen Trennung der Reduktionsprodukte führt, können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Nur dann, wenn der Abnahme des Sauerstoffgehaltes des zu reduzierenden Körpers auch eine Abnahme des Oxydationspotentials entspricht, ist eine Abstufung möglich. Schon Haber hat im Nitrosobenzol ein Reduktionsprodukt des Nitrobenzols gefunden, welches ein höheres Oxydationspotential besitzt als der Ausgangskörper. Da nun zwischen Abnahme des Sauerstoffgehaltes und Stärke des Oxydationspotentials kein Zusammenhang abzusehen ist, so bleibt der Erfolg der Abstufung des Kathodenpotentials dem Zufall überlassen.

2. Das angewendete Elektrodenmetall übt einen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Art aus, daß es die sonst möglichen Erfolge in praxi vermissen läßt.

3. Es ist nicht bewiesen, daß eine jede Reduktion die Zwischenreduktionsprodukte durchlaufen muß; man kann das Auftreten von Zwischenstufen nur mit Wahrscheinlichkeit aus kinetischen Gründen annehmen.

Fassen wir die Ergebnisse der Messungen zusammen, so ergibt sich:

1. Die Ergebnisse der Zersetzungspannungskurven wurden durch die praktische Elektrolyse bestätigt.

2. Die Regel vom abgestuften Kathodenpotential läßt sich auf die Reduktion der salpetrigen Säure in ihrer Einfachkeit nicht anwenden, da schon bei geringen Kathodenpotentialen das Endprodukt der Reduktion entsteht.

3. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure ist an Kathoden aus verschiedenen Metallen verschieden. Platiniertes Platin erteilt dem Reduktionsvorgang eine verhältnismäßig große Geschwindigkeit, welche als Katalysierung durch den Platinmohr zu betrachten ist.

4. An Kupferkathoden wird salpetrige Säure ebenso wie Salpetersäure nur zu Ammoniak reduziert.

5. Das Fehlen eines beträchtlichen Teiles des verwendeten Stromes bei Reduktion ohne Gasentwicklung ist durchwegs beobachtet worden.

6. Der Temperatureinfluß ist auch bei der Reduktion der salpetrigen Säure ein geringer.

Die Anregung zu vorliegender Arbeit empfing ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. V. Rothmund, dem ich hiefür sowie für die Förderung bei der Ausführung derselben meinen besten Dank sage.





Hardt-Stremayr E. R. v., Über Acetylderivate der Cellobiose.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 3—12.

Cellobiose, Über Acetylderivate derselben.
Hardt-Stremayr E. R. v., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 3—12.

Acetylderivate, der Cellobiose.
Hardt-Stremayr E. R. v., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 3—12.

Hardt-Stremayr E. R. v., Über die Acetylierung einiger Oxycellulosen.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 13—18.

Oxycellulosen, Über die Acetylierung einiger —.
Hardt-Stremayr E. R. v., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 13—18.

Acetylierung einiger Oxycellulosen.
Hardt-Stremayr E. R. v., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 13—18.

Wegscheider R. und Frankl E., Über abnorme Reaktionen, insbesondere bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Frankl E. und **Wegscheider R.,** Über abnorme Reaktionen, insbesondere bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Reaktionen, abnorme, Theorie derselben.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Salze, Einwirkung von Halogenalkylen.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Silbersalze, Einwirkung von Jodalkylen.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Halogenalkyle, Einwirkung auf Salze.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Alkylhaloide, Einwirkung auf Salze.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Phtalonsäure, Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Jodmethyl, Einwirkung auf Silbersalze.
Wegscheider R. und Frankl E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 19—54.

Kailan A., Über die Veresterung der Monooxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Monooxybenzoesäuren, Veresterung derselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Chloräthylbildung, Über die Geschwindigkeit derselben in Alkohol von 99·9 Gewichtsprozenten.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Benzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Paraamidobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Metanitrobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Paranitrobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Meyer H. und Turnau R., Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Turnau R. und **Meyer H.**, Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Thionylchlorid, Einwirkung auf Chinaldinsäure.
Meyer H. und Turnau R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Chinaldinsäure, Einwirkung von Thionylchlorid auf dieselbe.
Meyer H. und Turnau R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Benzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Paraamidobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Metanitrobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Paranitrobenzoesäureäthylester, Verseifung desselben durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 55—92.

Meyer H. und Turnau R., Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Turnau R. und Meyer H., Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Thionylchlorid, Einwirkung auf Chinaldinsäure.
Meyer H. und Turnau R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Chinaldinsäure, Einwirkung von Thionylchlorid auf dieselbe.
Meyer H. und Turnau R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Chinaldinsäurechlorid, Entstehung aus der Säure durch Thionylchlorid.
Meyer H. und Turnau R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 93—102.

Goldschmiedt G., Notiz über Darstellung wasserfreier Flußsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 103—104.

Flußsäure, wasserfreie. Notiz über ihre Darstellung.
Goldschmiedt G., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 103—104.

Flaschner O., Studien über die Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 105—142.

Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure.
Flaschner O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 105—142.

Hydroxylamin, Elektroreduktion desselben.
Flaschner O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 105—142.

Salpetrige Säure, Elektroreduktion derselben.
Flaschner O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 105—142.

Kathodenpotential, seine Bedeutung bei Elektroreduktionen.
Flaschner O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 105—142.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

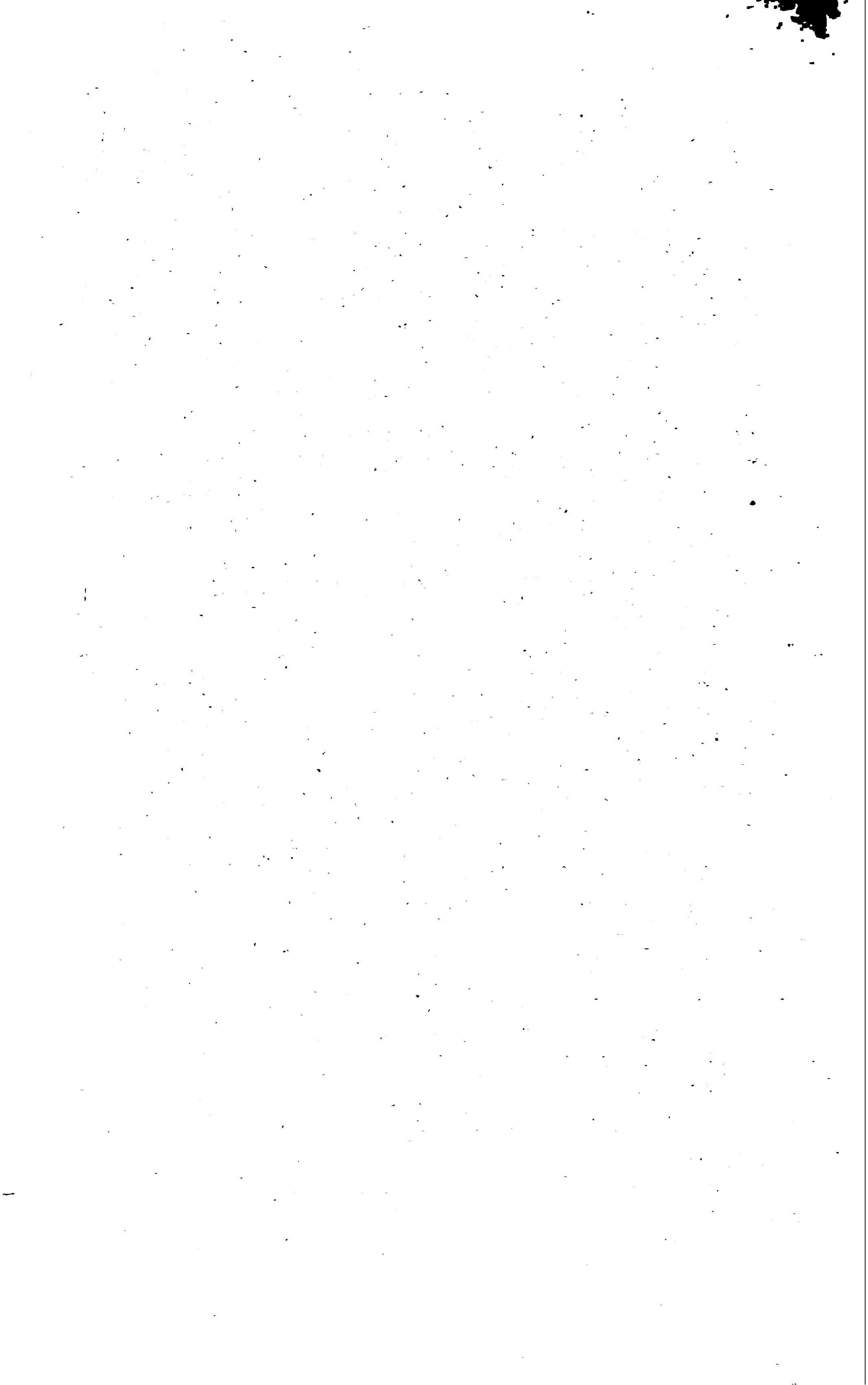
Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.



SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. II. HEFT.

JAHRGANG 1907. — FEBRUAR.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER.

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 2. Heftes, Februar 1907, des CXVI. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 80 h — 2 M 80 pf.

SITZUNGSBERICHTE

DER

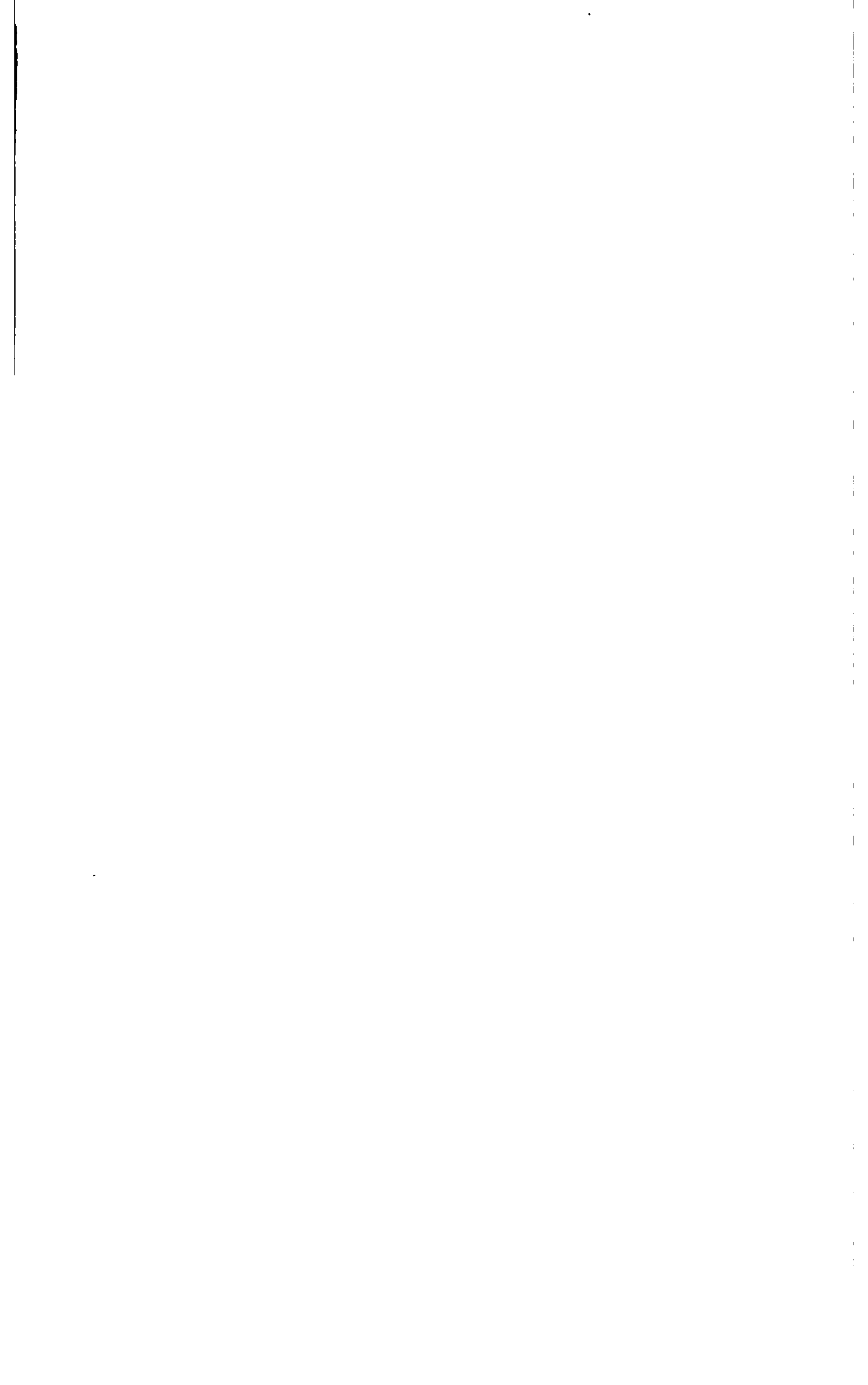
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. II. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



Studien über Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure

von

Fritz Glassner.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

Herr Prof. Dr. W. Suida veranlaßte mich zu untersuchen, ob sich Kondensationen der Phenylessigsäure mit den drei Oxybenzoesäuren durchführen lassen.

Die synthetisch darzustellenden Körper sollten Desoxybenzoinoxycarbonsäuren sein. Trotz mannigfacher Änderung der Versuchsanordnung gelang mir indes nur die Kondensation der Salicylsäure mit Phenylessigsäurechlorid zu Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure. Bei den isomeren Oxybenzoesäuren scheint die Reaktion im Sinne einer Esterbildung zu verlaufen.

Nencki und Siebert gelang die Synthese aromatischer Oxyketone aus Essigsäure und Phenolen mit Hilfe von Zinkchlorid. Meine Versuche, Phenylessigsäure mit *o*-, *m*- oder *p*-Oxybenzoesäure zu kondensieren, blieben so gut wie erfolglos.

Auch mittels anderer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Zinntetrachlorid etc., Phenylessigsäure mit einer der drei Oxybenzoesäuren zu vereinigen, gelang mir trotz zahlreicher Versuche nicht und ich gab Untersuchungen in dieser Richtung hin auf. Schließlich konnte ich mit Aluminiumchlorid (nach der von Behn modifizierten Friedel-Craft'schen Reaktion) die Kondensation der erwähnten Substanzen bewerkstelligen.

Die bei dieser Arbeit verwendete Literatur ist zumeist in den »Studien über *p*-Oxydesoxybenzoin« von S. Weisl[1] angegeben und ich erlaube mir daher auf diese Abhandlung zu verweisen.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure aus Phenylessigsäurechlorid und Salicylsäure.

Entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$C_6H_5CH_2COCl + C_6H_4\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases} =$$

$$= C_6H_5CH_2COC_6H_3\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases} + HCl$$

wurden 10 *g* Phenylessigsäurechlorid mit 9 *g* Salicylsäure in 100 cm^3 Nitrobenzol gelöst und in einem weithalsigen Kolben am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung auf 70° erwärmt. Es entwickelt sich dabei Salzsäure und die Vermutung liegt nahe, daß, wie bei der Behandlung von Salicylsäure mit Acetylchlorid, eine Acylierung stattfindet, und zwar in der Weise, daß sich der der Desoxybenzoinoxycarbonsäure isomere Ester

$$C_6H_4\begin{matrix} COOH \\ O(C_6H_5CH_2CO) \end{matrix}$$

bildet, der dann durch Wasser respektive Lauge wieder verseift werden kann.

Genauere Mitteilungen über diesen Körper erlaube ich mir vorzubehalten.

Erst nach Zugabe von Aluminiumchlorid tritt die Bildung des Kondensationsproduktes in gewünschtem Sinne ein.

Da aber bei 70° Aluminumchlorid zu heftig auf das Reaktionsgemisch einwirkt und eventuell vollständige Verharzung eintreten würde, so läßt man die Flüssigkeit auf 50° erkalten und trägt nun 100 bis 120 *g* Aluminiumchlorid (von dessen Güte abhängend) ein.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 509.

Vielfach wiederholte Versuche lehrten, daß, während bei ähnlichen Synthesen kaum mehr als das den Komponenten gleiche Gewicht an Aluminiumchlorid gebraucht wurde, hier selbst bei der 2- bis 3fachen Menge sehr geringe Ausbeuten zu verzeichnen waren und man gezwungen war, die 5- bis 6fache Gewichtsmenge zu nehmen.

Anfangs ist es vorteilhaft, gröbere Stückchen Aluminiumchlorid in die Flüssigkeit einzutragen; dabei darf die Temperatur nicht über 60° steigen, was man durch eventuelle Kühlung erreicht.

Gleich nach Zusatz der ersten Anteile von Aluminiumchlorid findet Bräunung der Flüssigkeit statt, die dabei zäher wird.

Wenn die Heftigkeit der eingetretenen Reaktion nachgelassen hat, kann man mit dem Zusatz von Aluminiumchlorid fortfahren und es ist von Wichtigkeit, daß der Prozeß möglichst rasch durchgeführt wird, ohne aber gemäßigte Grenzen zu überschreiten.

Nachdem man ungefähr 10 *g* gröberes Aluminiumchlorid eingetragen hat, verläuft die Einwirkung weniger stürmisch und man muß mit dem portionenweisen Zusatz von feingepulvertem Aluminiumchlorid beginnen. Der ganze Prozeß soll kaum über 3 Viertelstunden dauern und gegen Schluß, wenn die Reaktion abflaut, sich bei einer Temperatur von 60 bis 64° abspielen. Demzufolge muß man gegen Ende auch größere Mengen Aluminiumchlorid auf einmal zusetzen. Hierauf rührt man die sirupöse Masse gut um und läßt die Temperatur auf 50 bis 40° sinken. Nun gießt man die Reaktionsmasse unter raschem Umrühren in 500 cm^3 mit Salzsäure versetztes Wasser, welches durch darin schwimmende Eisstückchen gekühlt ist. Nach dem vollständigen Erkalten befindet sich am Boden des Gefäßes die das Reaktionsprodukt enthaltende Nitrobenzolschicht, darüber befindet sich die wässerige Lösung des Aluminiumchlorids, in welcher noch geringe Mengen Nitrobenzol suspendiert sind. Man nimmt die Nitrobenzollösung mit Äther auf und schüttelt die getrennte ätherische Lösung mit Natronlauge ($D = 1 \cdot 22$) aus, wodurch die Desoxybenzoinoxycarbonsäure als Natriumsalz und die Tonerde als Aluminat in

Lösung gehen. Das Ausschütteln mit Natronlauge oder Kalilauge muß so lange vorgenommen werden, bis die dunkelbraune Farbe der ätherischen Schichte einer hellgelben gewichen ist. Bei der nun folgenden Neutralisation mit Salzsäure fällt die Desoxybenzoinoxycarbonsäure in braunen Klumpen aus. Während des Neutralisierens soll rasch gerührt werden, damit die ausfallende Säure möglichst fein verteilt ist. Nun wird die noch warme Flüssigkeit von der braunen Masse abgesogen, der Rückstand mit warmem Wasser und warmem Benzol gewaschen, wobei durch letzteres viele harzige Produkte sowie nicht in Reaktion getretene Ausgangsmaterialien in Lösung gehen. Die Extraktion mit Benzol muß so lange fortgesetzt werden, bis letzteres farblos durchläuft, da man so später erheblich weniger Knochenkohle braucht. Nun wird der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Knochenkohle am Rückflußkühler während einer halben Stunde zum Sieden erhitzt und hierauf filtriert. Da die Substanz in Alkohol leicht löslich ist, setzt man zum heißen Filtrat so lange heißes Wasser zu, bis eine entstandene Trübung beim weiteren Erhitzen nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten kristallisiert Desoxybenzoinoxycarbonsäure aus, während etwa noch vorhandene Verunreinigungen in Lösung bleiben. Nachdem man nochmals auf die gleiche Weise umkristallisiert hat, liegt der Schmelzpunkt der Säure bei 224° und die Substanz ist von genügender Reinheit.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure ist in Alkalien, in Natriumcarbonat (ohne Kohlensäureentwicklung) leicht, ebenso in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton schon in der Kälte löslich. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie auch in der Wärme schwer löslich und in Wasser ist sie so gut wie unlöslich.

Desoxybenzoinoxycarbonsäure bildet farblose, rechteckige Tafeln, deren kürzere Seiten unscharf sind. Mit Eisenchlorid gibt die Säure in alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung. Die Ausbeuten sind kaum 35- bis 40prozentig zu nennen, da ein großer Teil der Ausgangsmaterialien unverändert wiedergewonnen werden kann und andrerseits viel harzige Produkte entstehen. Die der Knochenkohle anhaftende Säure kann durch Extraktion mit warmer, verdünnter Natronlauge teilweise entzogen werden.

Bei der Kondensation machte ich die schon bekannte Beobachtung (Biltz[1]), daß man bei Verwendung von ganz reinem Chlorid viel geringere Ausbeute erhält als mit weniger reinen Präparaten und daß die Ausbeute günstig beeinflußt wurde, wenn man das Aluminiumchlorid eine Stunde offen an der Luft liegen ließ.

Beim Einmengen der Mutterlaugen von Desoxybenzoinoxycarbonsäure findet eine teilweise Abspaltung der Karboxylgruppe statt; durch Erhitzen der Säure im Druckrohr mit Wasser auf 180 bis 200° während 12 Stunden gelang die Abspaltung der Karboxylgruppe fast quantitativ und der resultierende Körper zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 142°. Die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid, seine federartigen Kristalle und sonstigen Eigenschaften identifizierten ihn als das von S. Weisl gefundene *p*-Oxydesoxybenzoin. Den gleichen Körper fand ich auch bei den Versuchen, Phenylessigsäure mit Salicylsäure durch Zinkchlorid zu kondensieren, in einem roten Öl enthalten, welches nach viermonatlichem Stehen kristallinisch erstarrte. Durch letzteren Umstand wurde es mir ermöglicht, neben äußerst wenig Desoxybenzoinoxycarbonsäure in größeren Mengen *p*-Oxydesoxybenzoin zu isolieren.

Durch obiges Verhalten der Säure beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr kann man auf die Konstitution der Säure schließen; doch führte ich, wie aus dem Folgenden ersichtlich, die Bestimmung der Konstitution noch auf andere Weise durch.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Desoxybenzoinoxycarbonsäure ergab nachfolgende Werte:

0·1889 *g* Substanz gaben 0·4866 *g* Kohlensäure und 0·0797 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$
C	70·25	70·31
H	4·69	4·68

---

[1] Berl. Ber., *26*, 1960.

Salze der Desoxybenzoinoxycarbonsäure.

Die Titration einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit wässeriger Natronlauge läßt sich quantitativ durchführen. Der scharfe Farbenumschlag bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gibt sich kund nach geschehener Neutralisation der Carboxylgruppe.

Für 0·25 *g* Desoxybenzoinoxycarbonsäure wurden 10·05 *cm*³ einer Natronlauge gebraucht vom Titer 1 *cm*³ 0·003937 *g* NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_4Na$
Na	9·09	9·0

Beim Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes bilden sich seidenglänzende, federartige Kristalle, die in Wasser sehr leicht und in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Desoxybenzoinoxycarbonsaures Natrium kristallisiert mit $^1/_2$ Molekül Kristallwasser.

Die Bestimmung des Kristallwassers wurde auf zwei Wegen durchgeführt.

I. 0·2176 *g* des Natriumsalzes verloren bei 120° 0·0079 *g* Wasser.

II. 0·25 *g* Säure wurden titriert. Nach dem Eindunsten wog der Rückstand 0·282 *g*; ohne Kristallwasser hätte er ein Gewicht von 0·273 *g* zeigen sollen. Es enthalten also die 0·282 *g* des Natriumsalzes 0·009 *g* Wasser.

Ferner stellte ich noch das Silbersalz der Desoxybenzoinoxycarbonsäure dar durch Versetzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Es fiel sogleich ein weißer, käsig amorpher Niederschlag aus, der schwach lichtempfindlich war. Nach dem Waschen mit Wasser wurde unter dem Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet und das Silber durch scharfes Glühen des Salzes als molekulares Silber gewogen.

0·2934 *g* Substanz gaben 0·0873 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_4Ag$
Ag	29·75	29·73

Acetylderivat der Desoxybenzoinoxycarbonsäure.

Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppe stellte ich das Acetylierungsprodukt dar.

Da die Acetylierung nach Liebermann, Einhorn, Schotten-Baumann nicht zum Ziele führte, versuchte ich Aspirin mit Phenylessigsäurechlorid zu kondensieren; es resultierte aber, trotzdem ich nicht mit Lauge ausschüttelte, sondern direkt aus der Nitrobenzollösung mit Benzol das Reaktionsprodukt fällte, Desoxybenzoinoxycarbonsäure. Es war also bei der Kondensation (oder dem darauffolgenden Eingießen in Wasser) die Acetylgruppe abgespalten worden.

Versuche, Salol mit Phenylacetylchlorid zu kondensieren, um so eventuell einen leichter acetylierbaren Körper zu erhalten, schlugen fehl. Schließlich gelang mir die Acetylierung durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 140 bis 150°.

Auf 1 *g* Desoxybenzoinoxycarbonsäure wurde das 10- bis 15fache der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid genommen. Das Reaktionsgemisch wurde in 75 cm^3 Wasser gegossen und so lange gerührt, bis das Anhydrid in Lösung gegangen war. Es verblieb ein zähes Öl am Boden des Gefäßes, welches, in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, in Wasser eingegossen wurde. Nach 12- bis 24-stündigem Stehen schieden sich aus der milchigen Emulsion feine Kristallnädelchen ab, welche, mit kaltem Wasser gewaschen, abermals in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und in Wasser eingegossen wurden. Nach Verlauf von 12 Stunden waren gut ausgebildete, lange Nadeln ausgeschieden, welche den Schmelzpunkt von 140° zeigten. Die Ausbeute ist eine 90prozentige.

Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit den berechneten übereinstimmten

0·2065 *g* Substanz gaben 0·5142 *g* Kohlensäure und 0·0902 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$
C	67·91	68·46
H	4·85	4·7

Das Acetylprodukt gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Farbenreaktion. Desoxybenzoinacetoxycarbonsäure ist äußerst leicht durch Alkalien verseifbar, ja, selbst schon durch heißes Wasser (was man am Auftreten der Farbenreaktion mit Eisenchlorid erkennen kann); ebenso ist sie durch Alkohol beim Erwärmen und besonders durch Methylalkohol verseifbar, aus welchem Grunde man das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Verestern mit Methylalkohol nicht beseitigen darf, sondern es durch Lösen in kaltem Wasser entfernen muß. Das Acetylprodukt ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure ist es leicht löslich.

Die Verseifung wurde gemäß der bei der Darstellung gemachten Erfahrungen durchgeführt, d. h. indem eine abgewogene Menge des Produktes mit kleinen Quantitäten Methylalkohol dreimal am Wasserbade eingedampft wurde.

0·1946 *g* Substanz zeigten nach der Behandlung mit Methylalkohol einen Gewichtsverlust von 0·0284 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_5$
C_2H_2O	14·59	14·09

Spaltung der Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

Die Spaltung der Säure versuchte ich mit konzentrierter wässeriger Kalilauge.

$$\begin{array}{r|l} C_6H_5\text{—}CH_2\text{—} & CO\text{—}C_6H_3\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases} \\ H\text{—} & OH \end{array}$$

Die Reaktion verlief im gewünschten Sinne und es bildete sich Toluol und 4-Oxyisophtalsäure, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist.

In einer Kultureprouvette wurden 1 *g* Säure in 3·8 *g* 70prozentiger wässeriger Kalilauge gelöst und im Ölbade mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt. Bei 170° begann die Flüssigkeit zu sieden und schritt die Reaktion dann auch bei 160° fort; gegen Schluß stieg die Temperatur bis 220°. Der

ganze Prozeß dauert ungefähr 3 Viertelstunden. Man läßt erkalten und es gelingt, direkt aus der Eprouvette bei 111° einige Tropfen Toluol abzudestillieren. Der in der Eprouvette verbleibende Rückstand wurde nun mit etwas Wasser verdünnt und zwecks Reinigung mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung der ätherischen Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf sofort 4-Phenoldimethylsäure (1, 3) und unverändertes Ausgangsprodukt herausfielen. Die Trennung dieser beiden Körper gelang durch Extraktion der Desoxybenzoinoxycarbonsäure mit Chloroform; die zurückbleibende Oxyisophtalsäure wurde nach der Filtration über Knochenkohle umkristallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt 305 bis 306° und auch die sonstigen Eigenschaften der 4-Oxyisophtalsäure.

Die Ausbeute an gereinigter Substanz betrug 55 %.

Bei der Elementaranalyse gaben 0·205 *g* bei 100° getrockneter Substanz 0·3964 *g* Kohlensäure und 0·061 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C	52·73	52·74
H	3·3	3·29

Mithin kondensiert (wie nach der Behandlung des Ausgangsproduktes mit Wasser im Druckrohr vorauszusehen war) die Phenylessigsäure in der *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe der Salicylsäure und es kommt dem resultierenden Kondensationsprodukt folgende Konstitutionsformel zu:

$$C_6H_5\,CH_2CO\langle{}^{1}\;{}^{2}\;{}^{3}\;{}^{4}\rangle\,OH \quad (COOH \text{ in } 3)$$

COOH
$\langle\;\rangle CH_2CO \langle 1\; 2\; 3\; 4 \rangle OH$

Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim.

Der Nachweis der Ketogruppe gelang durch die Darstellung des Oxims. Ich löste in einem weithalsigen Kolben 1 *g* Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure in 20 *g* 95prozentigem Alkohol und setzte der siedenden Flüssigkeit eine Auflösung

von 0·55 *g* Hydroxylaminchlorhydrat mit der äquivalenten Menge (0·42 *g*) Natriumcarbonat (in möglichst wenig Wasser gelöst) zu.

Da die Oximierung langsam vor sich geht und das resultierende Oxim von dem unangegriffenen Ausgangsprodukt zu isolieren nicht gelang (weil beide in den gebräuchlichen Solventien die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigten und auch verschiedene Salze, die ich darstellte, eine Trennung nicht ermöglichten), mußte ich trachten, die Oximierung möglichst quantitativ zu gestalten. Dies erreichte ich durch öfteren (alle 2 bis 3 Stunden erfolgenden) Zusatz von kleinen Mengen Hydroxylamin während einer Zeitdauer von 10 bis 12 Stunden. Nachdem ich noch eine kleine Menge von in Freiheit gesetztem Hydroxylamin zugefügt hatte, wurde der Alkohol größtenteils abgedampft und durch Versetzen mit Salzsäure das Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim sofort als feinkristallinischer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Abnutschen wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen und nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von heißem Wasser zeigte das Produkt genügende Reinheit. Um ein völlig weißes und schön kristallisiertes Produkt zu bekommen, ist es notwendig, bevor man umkristallisiert, mit Knochenkohle zu reinigen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 170°.

Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäureoxim gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine charakteristische dunkelazurblaue Färbung. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser findet eine teilweise Rückbildung des Oxims in Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure statt, weshalb vor dem Vertreiben des Alkohols ein Zusatz von Hydroxylamin angezeigt erscheint. Auch die Kristalle des Oxims sind denen der Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure sehr ähnlich.

Die analytische Untersuchung der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·5019 *g* Kohlensäure und 0·091 *g* Wasser.

II. 0·2603 *g* Substanz lieferten 12·8 cm^3 Stickstoff bei 722 *mm* Druck und 15°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N$
C	66·71	66·38
H	4·92	4·84
N	5·23	5·17

Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

Bei der Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure in Eisessiglösung gelang es mir nicht, aus dem Reaktionsgemisch einen einheitlichen Körper zu isolieren. Bei der Verwendung von 4 bis 5 Atomen Brom konnte ich in äußerst geringer Menge einen Körper finden, dessen schwerlösliches Ammonsalz mir die Trennung ermöglichte; schließlich zeigte dieser einen konstanten Schmelzpunkt von 138 bis 142°; dabei war neben viel unverändertem Ausgangsprodukt wahrscheinlich Brom in verschiedener Menge in den Salicylsäurerest getreten (welche Trennung verschieden gebromter Salicylsäuren bekanntlich schwierig ist). Bei den geringen Mengen Ausgangsprodukt, welche mir der schlechten Ausbeuten wegen zur Verfügung standen, entzogen sich die erhaltenen Substanzen einem eingehenderen Studium.

Bei der Einwirkung von 5 bis 6 Atomen Brom trat der bei 138 bis 142° schmelzende Körper in größerer Menge auf und schließlich hatte ich bei 7·5 Atomgewichten Brom das Optimum erreicht und ich konnte den Körper in genügender Menge darstellen.

2 *g* Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure wurden in 200 *g* Eisessig am Wasserbade gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Nun wurden 1·5 *cm*³ Brom, entsprechend 7·5 Atomgewichten, in die Lösung eingetragen. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in 2 Liter Wasser gegossen und die entstandene Emulsion 4 Stunden stehen gelassen; hatte sich nach dieser Zeit kein Niederschlag abgesetzt, so mußte die Flüssigkeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt werden, worauf das Reaktionsprodukt in käsigen Klumpen ausfiel. Nach dem Abnutschen wurde mit kaltem Wasser gut gewaschen

und der Niederschlag 12 Stunden mit konzentriertem Ammoniak digeriert. Es resultiert eine grüne Masse, welche das unreine Ammonsalz der Verbindung ist. Dieses wurde abfiltriert, mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und in heißem Eisessig gelöst. Sollte sich ein Teil dabei ölig am Boden des Becherglases ausscheiden, so muß dieser getrennt in Alkohol gelöst werden und diese Lösung hierauf wieder mit der essigsauren Lösung vereinigt werden. Es wird nun mit Knochenkohle gekocht und nach dem Abfiltrieren in die kochende Lösung siedendes Wasser bis zur milchigen Trübung gegossen, welch letztere man durch Zusatz von Eisessig oder Alkohol eben löst. Beim Erkalten fällt das Bromierungsprodukt in feinen Nadeln aus, doch zeigt es trotz öfterem Umkristallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt. Nachdem das Bromderivat nochmals über sein Ammonsalz gereinigt wurde, schmolz es konstant von 138 bis 142°.

Das Bromderivat zeigt lange, um einen Punkt angeordnete Nadeln; besonders große und gut ausgebildete Kristalle erhält man durch Lösen in Alkohol und möglichst langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels. (Verschließen des Gefäßes mit Filtrierpapier.)

Herr Dr. C. Hlawatsch hatte die Freundlichkeit, an den so erhaltenen Kristallen Messungen vorzunehmen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Das gebromte Produkt gab im Trockenschrank bei 70° 1 Molekül Kristallwasser ab.

1·7968 *g* Substanz verloren bei 70° 0·083 *g* Wasser, welche Gewichtsabnahme, auf das Molekulargewicht bezogen, einem Molekül Wasser entspricht.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·2476 *g* Substanz gaben 0·4151 *g* Kohlensäure und 0·0609 *g* Wasser.
II. 0·2199 *g* Substanz gaben 0·2249 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2Br_2$
C	45·72	45·41
H	2·73	2·7
Br..........	43·51	43·24

Aus den gefundenen Zahlen läßt sich folgende empirische Formel aufstellen: $C_{14}H_{10}O_2Br_2$, welche sich in dem Sinne auflösen läßt, daß man (ähnlich wie bei der Bromierung der Salicylsäure) die Carboxylgruppe als abgespalten annimmt. Dem Körper käme also wohl folgende Konstitutionsformel zu: $C_6H_5CH_2COC_6H_2BrBrOH + H_2O$ und man kann ihn als Dibromoxydesoxybenzoin ansprechen. Er ist in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich; in Wasser ist er so gut wie unlöslich. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er keine Farbenreaktion.

Darstellung einiger Metallverbindungen des Dibromoxydesoxybenzoins.

Das schon beschriebene Ammonsalz wurde neuerlich hergestellt, indem eine abgewogene Menge Dibromoxydesoxybenzoins in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wurde. Alsbald fiel das Ammonsalz aus und der Überschuß von Ammoniak und Alkohol wurde im Vakuum verdunsten gelassen. Die Gewichtszunahme zeigte, daß die Substanz 1 Molekül Ammoniak aufgenommen hatte.

Diese Art der Bestimmung mußte wegen Substanzmangels gewählt werden.

0·4136 *g* Substanz zeigten eine Gewichtszunahme von 0·0199 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2NBr_2$
NH_3	4·82	4·6

Ferner wurde noch das Natriumsalz dargestellt. Dibromoxydesoxybenzoin in essigsaurer Lösung mit Natronlauge versetzt, läßt ein schwerlösliches Natriumsalz in haarförmigen Nadeln auskristallisieren.

Das Kaliumsalz wurde ebenso erhalten und ist dem Natriumsalz sehr ähnlich.

Das Silbersalz, durch Umsetzung des Natriumsalzes erhalten, kristallisiert in feinen Nadeln.

Das Baryumsalz kristallisiert in kleinen Tafeln.

Anschließend seien die kurzen kristallographischen Daten über die von Herrn Dr. C. Hlawatsch untersuchten Kristalle von Dibromoxydesoxybenzoin mitgeteilt.

Die Kristalle zeigen im allgemeinen prismatischen Habitus und gehören dem monoklinen System an; Achsenverhältnis $a:b:c = 1,6772:1:1,3627$, $\beta = 97° 24'$. Entwickelt sind zumeist die Flächen (010), (100), (110), ($\bar{1}11$). Angedeutet sind mitunter die Flächen (001) und (011), jedoch nicht meßbar. Die wichtigsten Winkel sind (110) : (1$\bar{1}$0) = 119° 58', ($\bar{1}11$):($\bar{1}\bar{1}1$) = 96° 35', ($\bar{1}00$): ($\bar{1}11$) = 67° 49'. Nach (010) ist eine nicht sehr deutliche Spaltbarkeit vorhanden, die optischen Eigenschaften ließen sich daher nicht eingehend untersuchen. Optische Achsenebene ist (010), γ bildet mit der Vertikalachse im spitzen Winkel β zirka 41° (also im stumpfen Winkel, den Prismen und Pyramidenkanten auf (010) bilden); die Doppelbrechung scheint sehr stark zu sein.

Die kristallographischen Messungen, am Goldschmidtschen Goniometer ausgeführt, werden nebst den Zeichnungen von Dr. C. Hlawatsch in der »Zeitschrift für Kristallographie« publiziert werden.

Einwirkung von Jod auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.

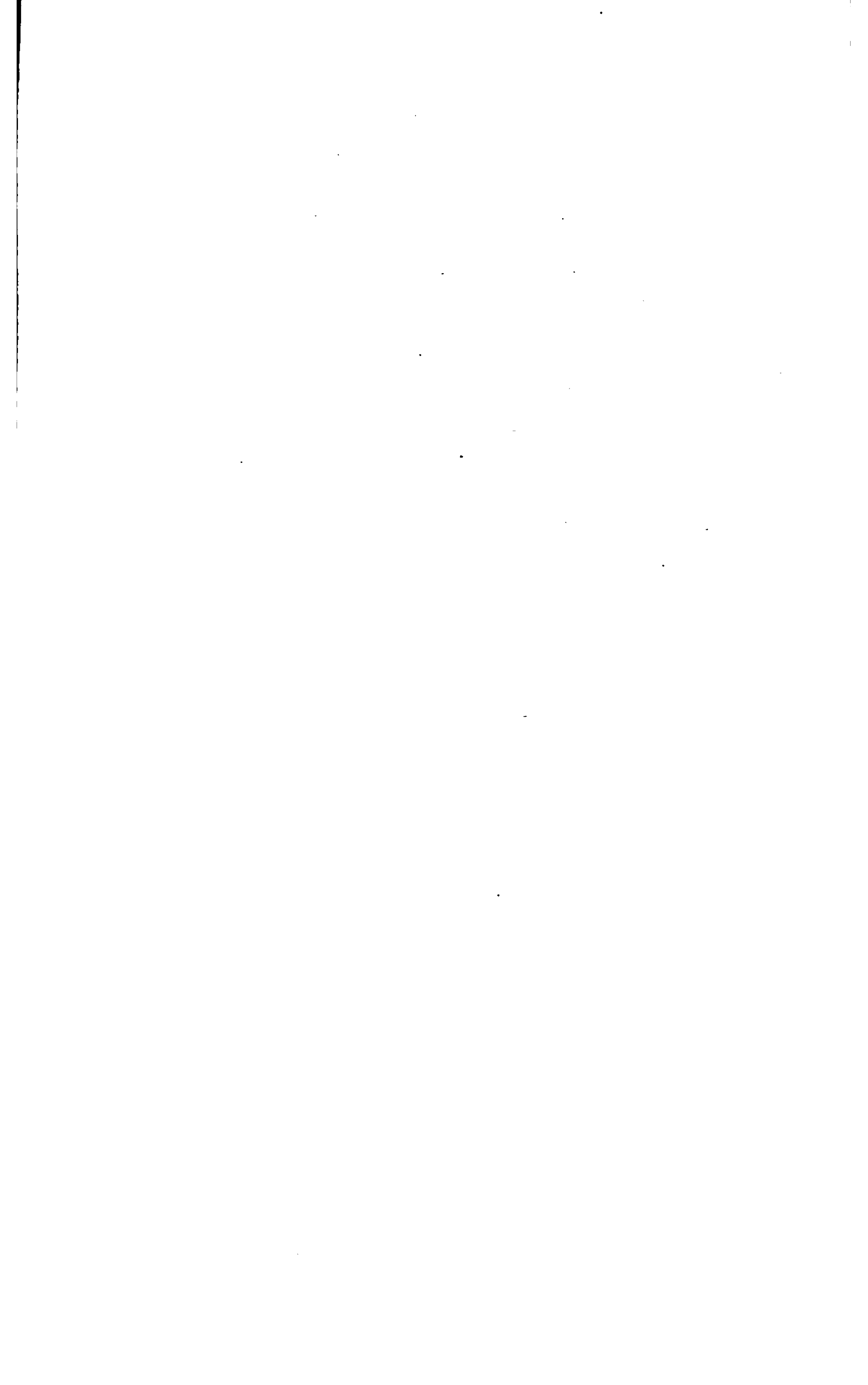
Es gelang mir, bei der Jodierung in alkalischer (KOH, NaOH) Lösung über das schwerlösliche Kaliumsalz einen Körper rein darzustellen. Er zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt, sintert bei 139° und ist bei 147° ganz geschmolzen. Der Körper kristallisiert in gut ausgebildeten drusenförmig angeordneten Nadeln, doch gelang es mir einstweilen nicht, ihn in größerer Menge darzustellen, weshalb Analysen noch fehlen.

Da in der Kali- oder Natronlösung beim Jodieren der Geruch nach Benzaldehyd ein äußerst starker war, versuchte ich die Jodierung in ammoniakalischer Lösung, wobei Jodstickstoff entsteht, dessen Einwirkung auf Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure ich genauer studierte. Es gelang, zwei Körper zu isolieren. Den einen stellte ich über sein schwerlösliches Ammonsalz rein dar. Er kristallisiert in bis 2 *cm*

langen Nadeln, zeigt den Schmelzpunkt 48° und zersetzt sich bei längerem Stehen.

Den andern Körper bekam ich amorph und brachte ihn schließlich durch Lösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen mit alkoholischer Salzsäure zum Kristallisieren. Einmal kristallisiert, ist der Körper aus Wasser umkristallisierbar; er zersetzt sich konstant bei einer Temperatur von 279°. Eigentümlicherweise enthält der Körper Stickstoff. Ich behalte mir die weiteren diesbezüglichen Mitteilungen vor.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für seine Anregungen und erteilten Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.



Über Arylthioglykolsäuren

von

P. Friedlaender und A. Chwala.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1907.)

Anläßlich synthetischer Untersuchungen über schwefelhaltige Farbstoffe, über die zum Teil schon an anderer Stelle berichtet wurde,[1] stellte sich das Bedürfnis heraus, beliebig substituierte aromatische Merkaptane, respektive die daraus leicht erhältlichen entsprechenden Arylthioglykolsäuren, X—S.CH_2COOH in präparativ bequemer Weise darzustellen.

Bei einer Durchsicht der einschlägigen Literatur sollte es allerdings scheinen, als ob an brauchbaren Methoden kein Mangel herrsche. Aromatische Merkaptane können erhalten werden:

1. Durch Reduktion aromatischer Sulfochloride. Die Reaktion verläuft in den meisten Fällen bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßregeln sehr glatt und ist bequem durchführbar, setzt aber die Darstellung der Sulfochloride voraus, die sich aus den entsprechenden Sulfosäuren bei zahlreichen Substitutionsderivaten gar nicht oder nur auf unbequemen Umwegen erhalten lassen. Sie versagt natürlich für Nitromerkaptane oder leicht reduzierbare Halogenderivate.

Das gleiche gilt für die Darstellung von Merkaptanen aus aromatischen Sulfinsäuren, die bei obiger Reduktion als

---

[1] P. Friedlaender und F. Mauthner, Zeitschr. für Farben- und Textilindustrie, III, 333; P. Friedlaender, Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 1060; P. Friedlaender, Liebig's Annalen *251*, 390.

Zwischenprodukte auftreten, nach L. Gattermann[1] aber auch durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Kupferpulver erhalten werden können. Diese Methode erfordert die Anwendung eines außerordentlich großen Überschusses von schwefliger Säure zur Erzielung guter Ausbeuten und die Isolierung der Sulfinsäuren (meist durch Ausschütteln) und ist für präparative Zwecke in einigermaßen größerem Maßstabe nicht bequem.

2. Das am häufigsten angewandte Verfahren basiert auf der von Leuckart beschriebenen Umsetzung von Diazoverbindungen mit xanthogensauren Salzen; die zunächst entstehenden sehr explosiven Xanthogendiazoniumverbindungen $X—N_2—S.CS.OC_2H_5$ zersetzen sich bekanntlich in der Hitze unter Stickstoffentwicklung zu den entsprechenden Xanthogenaten $X—S.CS.OC_2H_5$, die sich durch andauerndes Kochen mit konzentrierten Alkalien zu Merkaptanen verseifen lassen.

Der Methode haften präparativ zwei Mängel an. Die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft durchaus nicht immer sehr glatt und bei etwas komplizierteren Derivaten erhält man meist sehr ungenügende Ausbeute an Xanthogenaten und die Verseifung der letzteren erfordert andauerndes Erhitzen mit konzentrierten (alkoholischen) Alkalien und ist deshalb bei alkaliempfindlichen Verbindungen nicht durchführbar.

Die Einwirkung aliphatischer wie aromatischer SH-Derivate auf Diazoniumverbindungen ist schon wiederholt und eingehend studiert worden und es ist sehr auffallend, wie leicht hiebei eine Bindung von Schwefel und Stickstoff zu $—N_2—S—$ eintritt.

Schon beim Behandeln von Diazoniumlösungen mit Schwefelwasserstoff entstehen Diazosulfide verschiedener Zusammensetzung,[2] $X—N_2.SHSH_2$ $(X—N_2)_2S$ und $(X—N_2)_2S_2$, und bei Einwirkung von Äthyl-[3] oder Phenylmerkaptan[4]

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1137.

[2] E. Bamberger und Kraus, Ber. der Deutschen chem. Ges., *29*, 272; A. Hantzsch und Freese, ibid., *28*, 3237; C. Graebe und W. Mann, ibid., *15*, 1683; D. R. P. 69073; Frdl., III, 903.

[3] Stadler, ibid., *17*, 2075; C. Graebe und Schultess, Ann., *263*, 1; J. Ziegler, Ber. der Deutschen chem. Ges., *23*, 2471.

[4] Ibid., *28*, 1205.

bilden sich die entsprechenden Derivate $X—N_2—SC_2H_5$, $X—N_2—SC_6H_5$ in anscheinend quantitativer Ausbeute. Die Zersetzung dieser zum Teil gefährlich explosiven Verbindungen verläuft aber gerade bei den einfacheren sehr komplex und scheint sich nur für die Gewinnung von Diphenylsulfiden aus Diazoverbindungen und Phenylmerkaptanen zu eignen.

Trotz dieser nicht sehr ermutigenden Erfahrungen haben wir noch einige weitere HS-Verbindungen mit Diazoniumsalzen zur Umsetzung gebracht, in der Hoffnung, glattere Zersetzungen zu erhalten.

Zunächst die nach den Angaben von R. Schiff[1] leicht in beliebiger Menge erhältliche Thioessigsäure $CH_3.COSH$. Die Umsetzung mit Diazoniumsalzen verläuft auch hier fast quantitativ. Die entstehenden Thioacetate von der Zusammensetzung $X—N_2—SCOCH_3$ sind meist gut charakterisierte, schön kristallisierende Verbindungen, die, wenn auch leicht zersetzlich und nur wenige Tage haltbar, doch die entsprechenden Schwefelwasserstoff- und Äthylmerkaptanderivate an Beständigkeit weit übertreffen.

Leider verläuft die Zersetzung derselben in den verschiedensten Lösungsmitteln stets sehr komplex (wie bei den Schwefelwasserstoffderivaten) und unsere Erwartung, zu leicht verseifbaren Acetylmerkaptanen $X—S.COCH_3$ zu gelangen, erfüllte sich nicht. Eine leidlich glatte Umsetzung erhielten wir nur beim Erwärmen mit Thioessigsäure selbst. Aber das gewünschte Resultat tritt hier nicht ein: unter Abscheidung von Schwefel bilden sich acetylierte Phenylhydrazine, so daß also die Thioessigsäure hier gleichzeitig reduzierend und acetylierend einwirkt:

$$C_6H_5N_2—SCH_2COOH \rightarrow C_6H_5N(COCH_3).NH(COCH_3)+S.$$

Wesentlich bessere Ergebnisse erhielten wir bei Verwendung von Thioglykolsäure $HS.CH_2COOH$. Für die Darstellung dieser Säure lag eine neuere Arbeit von B. Holmberg[2] vor, welcher Chloressigsäure mit Xanthogenaten in glatter

---

[1] Ibid., *28*, 1205.

[2] Journal für prakt. Chemie [2], *71*, 264.

Reaktion zu Xanthogenessigsäure umsetzte und letztere durch Alkalien oder Ammoniak zu Thioglykolsäure verseifte:

$$Cl.CH_2COOH \rightarrow C_2H_5O.SC.S.CH_2.COOH \rightarrow HS.CH_2COOH.$$

Nach Abschluß unserer Untersuchung veröffentlichten dann P. Clason und T. Carlsen[1] ein wesentlich einfacheres Verfahren, nach welchem es gelingt, bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen, Chloressigsäure mit Kaliumsulfhydrat in wässeriger Lösung fast quantitativ zu Thioglykolsäure umzusetzen und die Bildung von Thiodiglykolsäure $S(CH_2COOH)_2$ zu vermeiden.

Wir hatten mit dem gleichen Endresultat eine Methode ausgearbeitet, welche, mindestens ebenso einfach durchführbar, hier kurz wiedergegeben sei. 48 *g* technisches Schwefelnatrium (Na_2S+9H_2O) werden in einer Porzellanschale zum Schmelzen erwärmt und darin 6 *g* Schwefelblumen gelöst. In die noch warme Lösung des Natriumdisulfids gibt man eine konzentrierte Lösung von 40 *g* Chloressigsäure, die mit Soda genau neutralisiert war. Die Umsetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und ist nach wenigen Minuten (bei zirka 100°) beendet, wenn eine Probe beim Ansäuern weder Schwefel- noch Schwefelwasserstoffabscheidung zeigt. Die Lösung enthält nun in fast quantitativer Ausbeute das Natronsalz der Dithioglykolsäure $COOH.CH_2.S.S.CH_2.COOH$, die man nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Ausäthern als farblosen, im Vakuum erstarrenden Sirup isolieren kann. Für die Gewinnung von Thioglykolsäure ist die Abscheidung indes nicht erforderlich; man säuert vielmehr an und trägt etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung ein, wodurch die Dithiosäure glatt zu Thioglykolsäure reduziert wird. Zu unseren Versuchen benutzten wir meist diese Lösung, da der Gehalt an Zinksalzen nicht störend wirkte. Bedarf man reiner konzentrierter Säure, so schüttelt man dieselbe aus der sauren Lösung mit Äther aus und destilliert einmal im Vakuum. Als festes kristallinisches Zinknatriumsalz läßt sich die Säure auch durch Aussalzen

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *39*, 702.

ihrer fast neutralisierten Lösung mit Kochsalz gewinnen. Das in Kochsalzlösung fast unlösliche, in Wasser schwer lösliche Salz läßt sich trocken sehr lange ohne merkliche Oxydation (zu Dithiosäure) aufheben und sein Gehalt an Thioglykolsäure wird zweckmäßig durch Titration mit $^1/_{10}$normaler Jodlösung bestimmt.

Die wässerige Lösung der so leicht und in beliebiger Menge erhältlichen Thioglykolsäure setzt sich mit Lösungen von Diazoniumsalzen glatt und quantitativ um unter Bildung von gut charakterisierten Thioglykolaten der Formel $X—N_2—SCH_2COOH$, die in Wasser fast durchgängig schwer löslich sind und sich meist in kristallinischer Form abscheiden. Im Gegensatz zu den Diazothioacetaten sind diese Verbindungen starke Säuren, die mit Alkalien meist gut kristallisierende, leicht lösliche Salze bilden. Die freien Säuren wie ihre Salze sind von einer auffallenden Beständigkeit und lassen sich in reinem Zustande anscheinend unbegrenzt lange ohne Zersetzung aufheben. Diese tritt erst bei höherer Temperatur ein. Beim trockenen Erhitzen verpuffen sie in ungefährlicher Weise; beim Erhitzen ihrer Lösungen in Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln verlieren sie Stickstoff und gehen in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren über:

$$C_6H_5—N_2—S.CH_2.COOH \rightarrow C_6H_5—S.CH_2.COOH.$$

Diese Zersetzung erfolgt in vielen Fällen, anscheinend namentlich dann, wenn der Benzolkern noch andere saure Gruppen (OH, COOH) enthält, fast quantitativ, fast stets aber mit einer solchen Ausbeute, daß die Darstellung der aromatischen Thioglykolsäuren auf diesem Wege zu einer präparativ bequemen und schnell durchführbaren Operation wird und vor der Verwendung der entsprechenden Merkaptane bedeutende Vorzüge bietet.

Im experimentellen Teile sind eine Reihe neuer, nach dieser Methode dargestellter Säuren eingehend beschrieben.

Nur für eine spezielle Gruppe substituierter Arylthioglykolsäuren fanden wir einen noch wesentlich bequemeren Weg. Es zeigte sich nämlich, daß diejenigen Chlornitro- und Chlordinitrobenzole, deren Reaktionsfähigkeit gegen Alkalien,

Ammoniak und Basen schon lange bekannt und technisch ausgenutzt wird — in erster Linie *o*- und *p*-Chlornitrobenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol — auch mit Thioglykolsäure sehr leicht reagieren unter Bildung von *o*- und *p*-Nitro-, respektive 2,4-Dinitrophenylthioglykolsäure. Im Hinblick auf die stark reduzierenden Eigenschaften der Thioglykolsäure war dieser Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit vorauszusehen und in der Tat bilden sich bei unvorsichtigem Arbeiten leicht größere Mengen von Azo- und Azoxyverbindungen durch Reduktion der Nitrogruppen.

Ebenso leicht reagiert *o*-Dinitrobenzol mit Thioglykolsäure.

Durch Reduktion dieser Nitrothioglykolsäuren erhielten wir die entsprechenden Amidoarylthioglykolsäuren, von denen die *o*-Derivate außerordentlich leicht unter Wasserabspaltung in ihre inneren ringförmigen Anhydride übergehen; so entsteht aus *o*-Nitrophenylthioglykolsäure das innere Anhydrid der *o*-Amidophenylthioglykolsäure:

NO_2 — COOH — CH_2 — S → NH — CO — CH_2, — S

das bereits vor längerer Zeit von A. W. Hofmann[1] aus *o*-Amidophenylmerkaptan und Chloressigsäure erhalten wurde, und speziell für diese Verbindung ist der letztere Weg vorzuziehen, da sich *o*-Amidophenylmerkaptan, respektive dessen Disulfid, aus Anilin und Schwefel sehr leicht darstellen läßt und die Reaktion mit Chloressigsäure bedeutend vereinfacht werden konnte.[2]

Wie bereits gezeigt wurde, läßt sich das Amidoanhydrid als substituiertes Acetanilid leicht wieder aufspalten und die freie Amidogruppe dann unter bestimmten, bereits präzisierten Bedingungen diazotieren. Die *o*-Cyanphenylthioglykol-

---

[1] Berl. Ber., *13*, 1234.

[2] P. Friedlaender und V. Laske, Lieb. Ann. *251*, 412.

säure[1] wurde bereits an anderer Stelle beschrieben. In analoger Weise gewinnt man mittels der Sandmeyer'schen Reaktion die *o*-**Halogenthioglykolsäuren** und durch zweimalige Anwendung derselben auf 2,4-Diamidophenylthioglykolsäuren lassen sich, wie vorauszusehen, beide Amidogruppen durch anderweitige Substituenten ersetzen:

NH, CO, CH_2, S → Cl, S—CH_2.COOH

H_2N, NH, CO, CH_2, S → Br, Br, S—CH_2.COOH.

Die Darstellung der Nitro- und Amidothioglykolsäure aus Nitrochlorbenzolen wurde zum großen Teil von Herrn Z. Slubek[2] durchgeführt, dessen Anteil an den Untersuchungen nachstehend im experimentellen Teile angemerkt ist (Sl.).

Diazothioacetverbindungen.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in der Kälte mit einer schwefelwasserstofffreien Lösung von Thioessigsäure, so scheidet sich fast momentan ein farbloses Öl ab, dessen Isolierung und Reinigung aber nicht gelang, da es sich nach ganz kurzer Zeit unter Stickstoffentwicklung zu zersetzen beginnt. Analoge Ausscheidungen erhält man mit Thioessigsäure und fast allen untersuchten Diazoniumverbindungen; diejenigen, welche gleichzeitig saure Gruppen enthalten, scheinen besonders zersetzlich zu sein.

Die Verbindungen aus substituierten Benzoldiazoniumverbindungen sind meist fest und kristallisierbar; unter ihnen

---

[1] P. Friedlaender und V. Laske, l. c.

[2] Inauguraldissertation, Zürich 1907.

wählten wir zur Feststellung der Zusammensetzung und der Reaktionen als relativ am wenigsten zersetzlich die Verbindungen aus diazotiertem *p*-Bromanilin und *p*-Nitroanilin.

$$O_2N-C_6H_4-N_2-SCOCH_3$$

***p*-Nitrobenzoldiazothioacetat.**

Auf Zusatz von wässeriger Thioessigsäure zu einer schwach sauren Lösung von Nitrobenzoldiazoniumchlorid scheidet sich sofort ein dichter eigelber Niederschlag aus, der sich gut filtrieren läßt. Enthält dagegen die Thioessigsäure etwas Schwefelwasserstoff, so backt der Niederschlag leicht zu einem orange- bis braungelben Kuchen zusammen und ist dann explosionsgefährlich, während normalerweise keine bedenklichen Zersetzungen beobachtet werden konnten. Wir verfuhren in folgender Weise:

5 *g* *p*-Nitroanilin wurden mit 3 Mol. Salzsäure, möglichst wenig Wasser und 2·5 *g* Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert, unter starker Kühlung (—5°) mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von Thioessigsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach kurzem Stehen saugt man ab, wäscht mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und trocknet auf porösen Tonplatten. Ausbeute 6·7 bis 6·8 *g* = 80 bis 85% der Theorie. Starke Verdünnung der Diazolösung sowie Überschuß von Mineralsäure drücken die Ausbeute etwas herab.

Zur weiteren Reinigung löst man den (zweckmäßig nicht ganz getrockneten) Niederschlag in wenig Chloroform, trocknet kurz mit entwässertem Glaubersalz, versetzt mit Ligroin bis zur Trübung und läßt auf flachen Schalen verdunsten. Es scheiden sich schön hellgelbe Nadeln aus, die sich lufttrocken auch bei Sommertemperatur 2 bis 3 Wochen aufbewahren lassen. Ihre Lösung zersetzt sich schon nach wenigen Stunden. Die Verbindung ist in Benzol, Alkohol, Chloroform und Thioessigsäure leicht löslich, wenig in Petroleumäther und Ligroin,

nicht in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren, mit denen aber unter Dunkelrotbraunfärbung schnell Zersetzung eintritt.

Mit alkalischem β-Naphtol tritt keine Farbstoffbildung ein. Die alkoholischen und Benzollösungen neigen besonders zur Zersetzung. Bei trockenem Erhitzen verpufft die Substanz in ungefährlicher Weise.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2896 *g* Substanz lieferten 0·4465 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.
II. 0·2134 *g* » » 0·3346 *g* CO_2 und 0·0662 *g* H_2O.
III. 0·1511 *g* » » 24·9 *cm*³ N bei 23° C. und 753 *mm*.
IV. 0·2862 *g* » » 47·9 *cm*³ N bei 23° C. und 754 *mm*.
V. 0·1487 *g* » » 0·1511 *g* $BaSO_4$.
VI. 0·1500 *g* » » 0·1576 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{NO_2\ (1)}_{N_2.S.COCH_3\ (4)}$
C	42·06	42·72	42·60
H	3·22	3·36	3·16
N	18·46	18·7	18·65
S	14·32	14·4	14·24

Wir bemühten uns nun, unter den verschiedensten Bedingungen eine Zersetzung herbeizuführen, durch welche die Stickstoffatome einfach eliminiert und —S—$COCH_3$ mit dem Benzolkern in direkte Bindung gebracht würde, aber ohne Erfolg.

Einwirkung wässeriger Reagenzien führt zu unerquicklichen dunkelbraunen Harzen; desgleichen die Zersetzung mit wasserfreien indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Äther oder Nitrobenzol. Da hiebei größere Mengen freien Schwefels nachgewiesen werden konnten, mithin das gewünschte Resultat nicht erzielt war, verzichteten wir auf die schwierige Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte. Etwas glattere Umsetzungen wurden beobachtet beim Erwärmen mit Alkohol, alkoholischer Jodlösung, endlich mit Thioessigsäure.

1. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung, Abscheidung von kristallisiertem Schwefel und Auftreten von Aldehydgeruch; bei der Dampfdestillation geht als Hauptprodukt der Reaktion Nitrobenzol

über, das also seine Entstehung der normalen Zersetzung der Diazoverbindungen mit Alkohol verdankt.

2. Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2 *g* der Diazoverbindung mit einer alkoholischen Lösung von 1 *g* Jod, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoffentwicklung und Aufhellung ein. Bei der Wasserdampfdestillation ist Nitrobenzol nachweisbar. Der Rückstand derselben wird durch Umkristallisieren aus Alkohol von Schwefel getrennt und so in schönen hellgelben Nadeln erhalten, die bei 172° schmelzen und alle Reaktionen des bekannten *p*-Jodnitrobenzols zeigen (Ausbeute zirka 1 *g*). In der alkoholischen Mutterlauge derselben ist eine kristallisierende schwefelhaltige Substanz vom Schmelzpunkt 125° enthalten, deren Menge (0·05 bis 0·1 *g*) zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

3. Die Zersetzung des Diazothioacetats mit wasserfreier Thioessigsäure wurde in der Hoffnung unternommen, den Schwefel unter Stickstoffabspaltung zu konservieren. Die Reaktion gab aber gerade das umgekehrte Resultat.

Die Versuchsergebnisse aufzuklären, war zunächst etwas umständlich, da je nach der Ausführung Gemische verschiedener Substanzen erhalten wurden, die aber, wie sich schließlich herausstellte, im nahen Zusammenhange stehen. Das Hauptreaktionsprodukt der Umsetzung bei Anwendung überschüssiger reiner Thioessigsäure ist in den meisten Fällen eine Verbindung $C_{10}H_{11}N_3O_4$, die, wie aus ihren weiter unten angegebenen Zersetzungen hervorgeht, zweifellos als Diacetylnitrophenylhydrazin $C_6H_4NO_2—N_2H.(COCH_3)_2$ aufzufassen ist; daneben können sich aber in mehr oder weniger großer Menge auch Mono- und wahrscheinlich auch Triacetylnitrophenylhydrazin sowie etwas Nitroacetanilid bilden.

5 *g* Nitrobenzoldiazothioacetat werden einige Zeit mit 10 *g* trockener Thioessigsäure erwärmt. Unbedeutende Gasentwicklung. Bei mehrmaligem Umkristallisieren der dickflüssigen Reaktionsmasse aus verdünntem Alkohol, wobei zirka 1 *g* Schwefel zurückbleibt, resultieren anscheinend einheitliche, gelbe, flache Nadeln (3 *g*), die recht scharf bei 184·5° schmolzen, sich durch ihr Verhalten gegen verdünnte eiskalte Natronlauge aber als inhomogen erwiesen. Der größte Teil geht mit dunkelroter

Farbe in Lösung und bei sofortigem Ausfällen des Filtrats mit Säure und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man haarfeine, schwach gelb gefärbte Nädelchen, die den konstanten scharfen Schmelzpunkt 181·5° zeigen, schwefelfrei sind und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

I. 0·1211 *g* Substanz lieferten 19·4 cm^3 N bei 28° C. und 758·3 *mm*.
II. 0·1525 *g* » » 0·2663 *g* GO_2 und 0·0599 *g* H_2O.
III. 0·1639 *g* » » 26·85 cm^3 N bei 28° C. und 758·2 *mm*.
IV. 0·1320 *g* » » 0·2456 *g* CO_2 und 0·0523 *g* H_2O.
V. 0·1857 *g* » » 0·3451 *g* CO_2 und 0·07203 *g* H_2O.
VI. 0·2001 *g* » » 0·3701$_7$ *g* CO_2 und 0·0819 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_4$
C..........	(47·63)	50·75	50·67	50·70	50·85
H..........	4·79	4·40	4·31	4·55	4·24
N..........	17·79	17·59	—	—	17·78

Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Wasser, warmem Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. Von Natronlauge und Soda wird sie leicht, von Ammoniak etwas schwieriger mit dunkelroter Farbe aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein.

Bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die Substanz reduziert; aus der entfärbten Lösung scheiden sich weiße glänzende Blättchen aus, die als das Zinndoppelsalz des *p*-Phenylendiamins erkannt wurden. In üblicher Weise isoliert zeigte es den Schmelzpunkt 135° und die bekannten charakteristischen Farbenreaktionen.

Die Konstitution der Verbindung ergibt sich zweifellos aus ihrem Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure. Beim Kochen damit tritt schon nach kurzer Zeit Verseifung ein unter Abspaltung von Essigsäure und aus der roten Lösung scheiden sich beim Erkalten lange rote Nadeln von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin ab. Dasselbe wurde durch Neutralisieren mit Natronlauge, zum Schlusse mit Bicarbonat oder Acetat, in Freiheit gesetzt und durch Umkristallisieren aus verdünntem

Alkohol in gelbbraunen, violettglänzenden, verfilzten Nädelchen, aus Benzol oder Ligroin in goldglänzenden kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Es besitzt die bekannten Eigenschaften und wurde überdies noch durch Überführung in die Nitrophenylhydrazone des Acetons (Schmelzpunkt 148°) und Salicylaldehyds (Schmelzpunkt 233°) identifiziert. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0·0845 *g* Substanz lieferten 21·5 cm^3 N bei 22·2° C. und 736 *mm*.
II. 0·0922 *g* » » 22·25 cm^3 N bei 18° C. und 747·8 *mm*.
III. 0·1056 *g* » » 26·9 cm^3 N bei 28° C. und 747·75 *mm*.
IV. 0·1000 *g* » » 0·1727 *g* CO_2 und 0·0451 *g* H_2O.
V. 0·1989 *g* » » 0·3445 *g* CO_2 und 0·0869 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4\langle{NO_2 \atop NH.NH_2}$
C	47·08	47·12	—	47·06
H	5·00	4·79	—	4·58
N	27·58	27·31	27·49	27·45

Der bei der Zersetzung von *p*-Nitrobenzoldiazothioacetat als Nebenprodukt in geringer Menge (aus 5 *g* zirka 0·15 *g*) konstatierte, in Alkali unlösliche Körper wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in schönen, glänzenden, bei 208° schmelzenden Nädelchen erhalten. Sein Verhalten beim Kochen mit Säuren oder mäßig verdünnten Alkalien erwies ihn als Acetylverbindung, bei deren Verseifung eine gelbe, schwach basische Verbindung vom Schmelzpunkt 147° erhalten wurde, die mit *p*-Nitranilin identisch ist. In dem Nebenprodukt liegt daher *p*-Nitracetanilid vor, womit auch eine Stickstoffbestimmung übereinstimmende Werte ergab.

0·0861 *g* Substanz lieferten 11·8 cm^3 N bei 26° und 758 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle{NO_2 \atop NH.COCH_3}$
N	15·21	15·55

Der Hauptreaktionsverlauf der Zersetzung des Diazothioacetats ist hiedurch aufgeklärt. Thioessigsäure wirkt gleich-

zeitig reduzierend und acetylierend und die Umsetzung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{N_2-SCOCH_3} + HS.COCH_3 \rightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{N_2H.(COCH_3)_2} + S_2.$$

Das entstehende, noch nicht beschriebene Diacetyl-*p*-nitrophenylhydrazin dürfte wohl, wegen seiner Alkalilöslichkeit, als unsymmetrische Diacetylverbindung von der Formel

$$C_6H_4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NH-N(COCH_3)_2}$$

aufzufassen sein.

Es erscheint nun auch ohneweiters verständlich, daß bisweilen, anscheinend bei Verwendung nicht ganz reiner wasserhaltiger Thioessigsäure, bei der Zersetzung neben der Diacetylverbindung auch die bekannte alkalilösliche Monoacetylverbindung des *p*-Nitrophenylhydrazins konstatiert werden konnte, die einmal sogar an Menge überwog. Durch häufiges Umkristallisieren erhielten wir sie schließlich vom konstanten Schmelzpunkt 205°. Zur Sicherheit wurde die Verbindung analysiert:

I. 0·1231 *g* Substanz lieferten 0·2259 *g* CO_2 und 0·0526 *g* H_2O.
II. 0·1472 *g* » » 0·2682 *g* CO_2 und 0·0545 *g* H_2O.
III. 0·2001 *g* » » 0·3631 *g* CO_2 und 0·0882 *g* H_2O.
IV. 0·1400 *g* » » 26·85 cm^3 N bei 18° und 742 *mm*.
V. 0·2023 *g* » » 36·95 cm^3 N bei 14° und 738 *mm*.
VI. 0·1823 *g* » » 33·2 cm^3 N bei 13° und 736 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2\ (1)}{NH.NH.COCH_3\ (4)}$
C	50·10	49·71	49·52	49·63
H	4·75	4·2	4·92	4·88
N	21·01	20·90	21·41	21·54

Endlich wurden bisweilen, namentlich beim Verdampfen der Thioessigsäure aus der Reaktionsmasse zur Trockne auf dem Wasserbade, auch Verbindungen aus den Mutterlaugen erhalten, welche niedriger (zirka 155°) schmolzen und bei der Verbrennung nicht ganz konstante Zahlen gaben; vermutlich

bestanden sie zum großen Teil aus der von E. Hyde[1] durch energisches Acetylieren von *p*-Nitrophenylhydrazin erhaltenen Triacetylverbindung, da sie beim Verseifen mit Salzsäure gleichfalls *p*-Nitrophenylhydrazin lieferten. Bevor letztere Verbindung als die Muttersubstanz sämtlicher Umsetzungsprodukte erkannt war, gestaltete sich die Isolierung der einzelnen zu einer recht langwierigen Aufgabe.

$Br-C_6H_4-N_2-SCOCH_3$

p-Brombenzoldiazothioacetat.

Die Erscheinungen bei Zusatz von Thioessigsäure zu einer Lösung von *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid sind den bei der *p*-Nitroverbindung beschriebenen außerordentlich ähnlich. Der entstehende eigelbe Niederschlag wird nach Absaugen und Auswaschen mit Äther aufgenommen und aus der getrockneten Lösung durch Ligroin in gelben seideglänzenden Nädelchen abgeschieden, die sich in ganz reinem, trockenem Zustande zirka eine Woche ohne erhebliche Zersetzung aufheben lassen. Die Ausbeute nähert sich der berechneten; die Löslichkeitsverhältnisse sind fast die gleichen wie bei der *p*-Nitroverbindung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2778 *g* Substanz lieferten 0·1993 *g* AgBr.
II. 0·1067 *g* » » 0·0942 *g* $BaSO_4$.
III. 0·1211 *g* » » 11·9 *cm*³ N bei 24° C. und 754 *mm*.
IV. 0·2002 *g* » » 0·2707 *g* CO_2 und 0·0486 *g* H_2O.
V. 0·1882 *g* » » 0·2725 *g* CO_2 und 0·0525 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4\langle^{Br}_{N_2.S.COCH_3}$
C	37·1	37·3	37·64
H	2·7	2·9	2·7
N	10·9	—	10·81
S	12·12	—	12·33
Br	30·42	—	30·82

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *32*, 1812.

Auch die Zersetzung des Thioacetats verläuft durchaus analog der bei der Nitroverbindung beschriebenen. Auf Zusatz von alkoholischer Jodlösung (1 *g* Jod auf 2·5 *g* Diazothioacetat) entwickelt sich unter Entfärbung schon bei gelindem Erwärmen Stickstoff und aus der Lösung scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und kristallisiertem *p*-Jodbrombenzol aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Wasserdampfdestillation in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 92·5° rein erhalten wird.

0·1000 *g* Substanz gaben 0·0924 *g* CO_2 und 0·01609 *g* H_2O.
0·0571 *g* » » 0·0825 *g* AgJ+AgBr.
0·1152 *g* » » 0·1671 *g* AgJ+AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_4BrJ
C	25·22	—	25·44
H	1·79	—	1·41
Br+J	72·92	72·98	73·15

Die Zersetzung des Thioacetats mit der doppelten Menge Thioessigsäure auf dem Wasserbade führt zur Bildung von Monoacetyl-*p*-bromphenylhydrazin, das nach dem Verdunsten der überschüssigen Thioessigsäure neben Schwefel als gelbbraunes, allmählich erstarrendes Öl erhalten wird, von sehr kleinen Mengen einer alkalilöslichen Substanz (Bromphenol?) durch Behandeln mit Natronlauge und durch Umkristallisieren aus Alkohol vom Schwefel getrennt und nur mit ziemlichem Verlust rein erhalten wird (0·9 *g* aus 5 *g* Diazoverbindung). Bräunliche Blättchen vom Schmelzpunkt 160 bis 161°. Die Analyse ergab:

I. 0·1001 *g* Substanz lieferten 0·0842 *g* AgBr.
II. 0·1000 *g* » » 11·05 *cm*³ N bei 20° und 740 *mm*.
III. 0·1000 *g* » » 11·07 *cm*³ N bei 18° und 738 *mm*.
IV. 0·1000 *g* » » 0·1534 *g* CO_2 und 0·0361 *g* H_2O.
V. 0·1232 *g* » » 0·1879 *g* CO_2 und 0·0463 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4\langle^{Br}_{NH.NH_2}$
C	41·85	41·70	41·92
H	4·01	4·19	3·93
N	12·33	12·38	12·33
Br	35·82	—	34·96

Durch Verseifen mit Salzsäure in üblicher Weise erhielten wir daraus das bereits bekannte *p*-Bromphenylhydrazin, das aus Ligroin in langen, gelblichen, verfilzten Nadeln kristallisiert. Schmelzpunkt 105°. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen.

0·1000 *g* Substanz lieferten 0·1405 *g* CO_2 und 0·0315 *g* H_2O.
0·1224 *g* » » 0·1713 *g* CO_2 und 0·03857 *g* H_2O.
0·1182 *g* » » 0·1178 *g* AgBr.
0·1000 *g* » » 0·1002 *g* AgBr.
0·1059 *g* » » 14·4 *cm*³ N bei 21·6° C. und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4\langle^{Br\ (1)}_{NH.NH_2\ (4)}$
C	38·32	38·22	38·5
H	3·51	3·49	3·74
N	15·15	—	14·97
Br	42·62	42·65	42·72

Diazothioglykolsäuren.

Die Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Thioglykolsäure (verg. p. 165) verläuft in allen von uns beobachteten Fällen so gleichmäßig, daß wir uns darauf beschränken durften, die typischen Eigenschaften und die Zusammensetzung der entstehenden Diazothioglykolate, die sich nur durch die Leichtigkeit ihrer Zersetzung voneinander unterscheiden, an einigen besonders günstigen Beispielen zu studieren.

H_3C—C_6H_4—N_2—SCH_2COOH

***p*-Toluoldiazothioglykolsäure.**

Zu einer in der üblichen Weise aus 11 *g* *p*-Toluidin hergestellten, möglichst neutralen und mit etwas Natriumacetat versetzten Lösung von Toluoldiazoniumchlorid fügt man bei 0° eine Lösung von zirka 10 *g* Thioglykolsäure, filtriert nach

kurzem Stehen den voluminösen, gelben, kristallinischen Niederschlag ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet auf Ton. Zur völligen Reinigung genügt Auskristallisieren aus ätherischer Lösung nach Zusatz von Ligroin, wobei die Verbindung in langen gelben Nadeln resultiert, die sich trocken bei Sommertemperatur zirka 10 bis 14 Tage ohne Veränderung aufheben lassen. Ausbeute 15·5 *g* (= 82 % der theoretischen), die sich bei Verarbeitung größerer Mengen auf über 90 % steigern läßt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1899 *g* Substanz lieferten 0·3601 *g* CO_2, 0·1194 *g* H_2O und 0·1799 *g* $BaSO_4$ (Dennstedt).

0·2000 *g* Substanz lieferten 0·2193 *g* $BaSO_4$ (Carius).

0·1588 *g* » » 21·88 *cm*³ N bei 27° und 748 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4\langle^{CH_3}_{N_2.S.CH_2COOH}$
C	51·68[1]	—	51·48
H	6·97[1]	—	4·78
N	—	13·46	13·34
S	13·03[1]	15·02	15·23

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin, auch von Wasser von 40 bis 50° wird sie ziemlich leicht, zunächst ohne Zersetzung aufgenommen. Alkalien lösen in der Kälte ohne Zersetzung zu den entsprechenden Salzen, aus nicht zu verdünnter Lösung scheidet Kochsalz das im festen trockenen Zustande recht beständige kristallinische Natronsalz $C_6H_4{}^{CH_3}_{N_2SCH_2COONa}$ ab. Bei 70 bis 80° entwickeln alle Lösungen Stickstoff unter Bildung von Tolylthioglykolsäure.

[1] Wir führen diese Verbrennung, die nach der eleganten und bequemen Methode von Dennstedt ausgeführt wurde, hier an, um die Bemerkung daran zu knüpfen, daß es uns nicht gelang, bei diesen und anderen leicht zersetzlichen und stark schwefelhaltigen Substanzen mit Sicherheit gut stimmende Zahlen zu erhalten, da die schweflige Säure im PbO_2-Schiffchen häufig nicht vollständig zurückgehalten und daher S zu niedrig, H (und bisweilen auch C) zu hoch gefunden wird.

Bei trockenem Erhitzen verpufft die Verbindung schwach. Starke Mineralsäuren zersetzen unter Bildung von Diazoniumsalzen.

O_2N–C_6H_4–$S.CH_2COOH$

p-Nitrobenzoldiazothioglykolsäure.

Die Darstellung der Verbindung ist durchaus analog der des *p*-Tolylderivats. Eine Reinigung des Niederschlages, die aber für die weitere Verarbeitung auf *p*-Nitrophenylthioglykolsäure überflüssig ist, kann vorgenommen werden durch Umkristallisieren aus Äther oder durch Überführung in das schön kristallisierende, auffallend beständige Natronsalz.

Man suspendiert zu diesem Zwecke die abfiltrierte und ausgewaschene Diazothioglykolsäure in Wasser von 40 bis 45°, löst durch Zusatz der genügenden Menge Ammoniak, filtriert von kleinen Mengen Verunreinigungen ab und versetzt das Filtrat noch lauwarm mit Kochsalzlösung bis zur beginnenden Ausscheidung. Beim Abkühlen erfolgt eine reichliche Kristallisation des Natriumsalzes in Form schöner, glänzender, bräunlichgelber Blättchen. Abgesaugt und auf Ton getrocknet ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unverändert haltbar. Ein Präparat erwies sich nach einem Jahre noch völlig unzersetzt. Eine Natriumbestimmung wurde wegen lebhaften Verpuffens beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde, worauf im Filtrat das Natrium durch Eindampfen und Abrauchen mit H_2SO_4 bestimmt wurde.

0·2501 *g* Substanz lieferten 0·0648 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NO_2}_{N_2S.CH_2COONa}$
Na	9·00	8·77

Das Natriumsalz ist mit hellgelber Farbe in Wasser leicht, in Kochsalzlösung sehr schwer löslich; Säuren fällen aus der Lösung die freie Säure als hellgelben, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag aus. Sie löst sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und kann durch Verdunsten der Lösung in Äther oder Chloroform in schön ausgebildeten, gelben, recht beständigen Kristallen erhalten werden.

Wie das *p*-Toluidin und das *p*-Nitroanilin haben wir noch eine größere Anzahl anderer aromatischer Amine über ihre Diazoverbindungen in die entsprechenden Diazothioglykolate in der vorstehend beschriebenen Weise übergeführt. Von derartigen Verbindungen wurde das Diazothioglykolat der Anthranilsäure bereits näher beschrieben.[1] Da wir die übrigen ausschließlich als Durchgangsprodukte für die Darstellung der entsprechenden Arylthioglykolsäuren benutzten, haben wir bei der Gleichförmigkeit ihrer Bildung und ihres Verhaltens von der eingehenden Untersuchung der einzelnen abgesehen und bemerken hier nur, daß wir außer in der Benzolreihe auch gut kristallisierende Diazothioglykolate aus β-Naphtylamin ($C_{10}H_7N_2$—$S.CH_2COOH$, Na-Salz schwer löslich in Kochsalzlösung) und α-Aminoanthrachinon ($C_{10}H_7O_2.N_2$–SCH_2COOH, fast farblose Nadeln aus Chloroform) in fast quantitativer Ausbeute erhalten konnten. Die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und Thioglykolsäure ist daher eine sehr allgemeine.

Arylthioglykolsäuren.

Die Darstellung der Arylthioglykolsäuren aus den entsprechenden aromatischen Merkaptanen ist außerordentlich einfach und bequem. Es genügt nach unseren Erfahrungen in allen Fällen, wässerige, selbst sehr verdünnte Lösungen der Merkaptane in Alkalien (Natronlauge) mit der äquivalenten Menge chloressigsauren Natriums kurze Zeit zu erwärmen

---

[1] P. Friedlaender, Annalen.

oder auch bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um eine quantitative Umsetzung im Sinne der Gleichung

$$X—SNa + ClCH_2COONa \rightarrow X—S.CH_2COONa$$

herbeizuführen. Die Reaktion verläuft ganz wesentlich leichter als bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Phenolate. Sterische Hinderungen, die beispielsweise die Bildung von $C_6H_4{<}^{O.CH_2COOH}_{COOH}$ aus Salicylsäure sehr erschweren, konnten wir hier nie beobachten. Thiosalicylsäure reagiert mit Chloressigsäure ebenso leicht wie Phenylmerkaptan. Sind ferner im gleichen Molekül neben SH noch andere gegen Chloressigsäure reaktionsfähige Gruppen (OH, NH_2) vorhanden, so reagiert die SH-Gruppe unter allen Umständen zuerst und vollständig (so z. B. bei *o*-Aminophenylmerkaptan). Chloressigsäure kann daher geradezu als Mittel zur Bestimmung von SH-Gruppen benutzt werden, worüber bei der Untersuchung gewisser »Schwefelfarbstoffe« näher berichtet werden soll.

Trotzdem haben wir von dieser bequemen Reaktion für die Mehrzahl der nachstehend beschriebenen neuen Arylthioglykolsäuren nur sehr selten Gebrauch gemacht. Die Darstellung der erforderlichen Merkaptane ist, wie eingangs auseinandergesetzt, häufig sehr umständlich und unbequem, vor allem aber ist das Arbeiten mit Merkaptanen selbst aus dem Grunde äußerst lästig, weil sie häufig die Haut angreifen und langwierige Ekzeme hervorrufen. Die Empfindlichkeit ist allerdings eine individuelle, kann sich aber, wie wir wiederholt beobachteten, bis zur Idiosynkrasie steigern und das Arbeiten mit Merkaptanen fast zur Unmöglichkeit machen.

Wir bedienten uns aus diesen Gründen zur Gewinnung der Arylthioglykolsäuren der vorstehend beschriebenen Aryldiazothioglykolsäuren als Ausgangsmaterial und führten dieselben durch Erhitzen und Stickstoffabspaltung in die gewünschten Verbindungen über. In den meisten Fällen haben wir die neutralen Salze dieser Verbindungen in wässeriger Lösung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht und die entstandenen Arylthioglykolsäuren aus ihrer Lösung mit Säure abgeschieden. Fast äquivalent mit dieser Art der

Zersetzung, in einigen wenigen Fällen anscheinend vorzuziehen, ist das Kochen der freien Diazothioglykolate in indifferenten Lösungsmitteln (Ligroin, Benzol, Essigäther). Die Ausbeute variiert bei den verschiedenen Derivaten etwas; sie ist fast quantitativ bei Verbindungen, welche noch eine saure Gruppe (COOH, OH, SO_3H) enthalten, genügt aber für präparative Zwecke bei der großen Mehrzahl der von uns beobachteten Fälle und sinkt selten unter 30% der theoretischen.

Für die Reindarstellung der Arylthioglykolsäuren empfiehlt sich im allgemeinen Umkristallisieren aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Tierkohle; sie zeichnen sich meist durch sehr gute Kristallisationsfähigkeit aus.

Nach diesen sehr allgemein gültigen Bemerkungen glauben wir, auf die Darstellung der einzelnen Säuren nach dieser Methode im folgenden ausführlich nicht weiter eingehen zu brauchen.

Über einige weitere neu angewandte Darstellungsmethoden von Arylthioglykolsäuren vergl. Einleitung, p. 166.

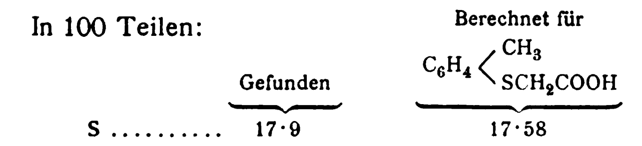
$S.CH_2COOH$

CH_3

o-Tolylthioglykolsäure.

Darstellung aus o-Tolylmerkaptan (aus o-Toluidin nach Leukart) oder durch Verkochen von o-tolyldiazothioglykolsaurem Natrium mit Wasser; kristallisiert aus Wasser, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, in breiten flachen Nadeln oder Blättchen, ebenso aus Benzol. Schmelzpunkt 108 bis 109°. Eine Schwefelbestimmung ergab das erwartete Resultat.

0·2465 *g* Substanz gaben 0·3216 *g* $BaSO_4$.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<^{CH_3}_{SCH_2COOH}$
S	17·9	17·58

Wir verzeichnen hier einen negativ verlaufenen, von Dr. G. Müller[1] ausgeführten Versuch, durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat die Methylgruppe in COOH überzuführen und zur Thiosalicyl-*o*-carbonsäure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 20 *g* der Säure in kalter, mit Na_2CO_3 neutralisierter Lösung allmählich mit der berechneten Menge $KMnO_4$ (34·7 *g*) versetzt und zur Beendigung der schnell verlaufenden Oxydation zum Schlusse auf 60° erwärmt. Die vom Braunstein abfiltrierte wasserhelle Lösung wurde nach dem Ansäuern dreimal mit Äther extrahiert, der ein allmählich erstarrendes Öl (14 *g*) zurückließ. Nach Reinigung durch Aufstreichen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol wurden schöne farblose Kristalle erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind, bei 107° schmelzen und den Schwefelgehalt der Thiosalicyl-*o*-carbonsäure $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{S.CH_2COOH} = C_9H_8SO_4$ besitzen.

0·3891 *g* Substanz gaben 0·4257 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{S.CH_2COOH}$	Berechnet für $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{SO_2CH_2COOH}$
S	15·02	15·09	14·95

Die Eigenschaften der Verbindung sind aber von denen der (erst später dargestellten) Thiosalicyl-*o*-carbonsäure (Schmelzpunkt 217°) vollkommen verschieden. Es konnte auch das Sulfonderivat $C_6H\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{SO_2CH_2COOH}$ vorliegen, das fast die gleiche Zusammensetzung zeigt. Eine Entscheidung wurde durch die Analyse des neutralen Silbersalzes herbeigeführt, das als kristallinischer Niederschlag ausfällt, wenn man die Verbindung in etwas Ammoniak löst, den Überschuß wegkocht und mit $AgNO_3$ versetzt. Fast farblose, luftbeständige, glänzende Nadeln aus heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich sind.

---

[1] Inauguraldissertation, Zürich 1905. Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe.

0·2221 *g* Substanz gaben 0·0745 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle^{COOAg}_{S.CH_2COOAg}$	Berechnet für $C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2CH_2COOAg}$
Ag........	33·54	50·70	33·64

$$H_3C-C_6H_4-S.CH_2COOH$$

p-Tolylthioglykolsäure.

Darstellung durch allmähliches Eintragen von *p*-Tolyldiazothioglykolat in die zehnfache Menge Wasser von 70 bis 80° und Erwärmen bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Als Nebenprodukt bilden sich violett gefärbte Zersetzungsprodukte, die nebst etwas Harz durch Umkristallisieren der Säure aus Wasser mit Tierkohle entfernt werden. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 95°, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem sowie in Petroläther.

Analyse:

0·1000 *g* Substanz gaben 0·2167 *g* CO_2 und 0·0505 *g* H_2O.
0·1563 *g* » » 0·3393 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.
0·2263 *g* » » 0·4912 *g* CO_2 und 0·1145 *g* H_2O.
0·1237 *g* » » 0·1606 *g* $BaSO_4$.
0·1009 *g* » » 0·13011 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_6H_4\langle^{CH_3}_{SCH_2COOH}$
C..........	59·11	59·22	58·98	—	—	59·34
H..........	5·61	5·58	5·59	—	—	5·49
S..........	—	—	—	17·81	17·77	17·58

Beim Schmelzen mit Ätznatron wird bei Temperaturen über 250° der Essigsäurerest abgespalten unter Bildung von *p*-Thiokresol, das durch sein Disulfid vom Schmelzpunkt 46° identifiziert wurde.

$$o\text{-}C_6H_4(S.CH_2COOH)(NO_2)$$

o-**Nitrophenylthioglykolsäure.** (Sl.)

Man erhält die Säure in einer Ausbeute von zirka 40% der Theorie, wenn man 1·5 Teile *o*-Nitrochlorbenzol mit 1 Teil Thioglykolsäure und 1 Teil Ätznatron einige Zeit in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler kocht, wobei partielle Reduktion des Nitrochlorbenzols nicht zu vermeiden ist. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit Wasser versetzt, mit Säure gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Hellgelbe glänzende Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. Schmelzpunkt 162 bis 164°. Eine Schwefelbestimmung ergab das erwartete Resultat.

0·1496 *g* Substanz lieferten 0·1648 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
S	15·04	15·02

Von Interesse ist das Verhalten der Säure gegen konzentrierte Natronlauge in der Hitze. Sie zersetzt sich damit vollständig unter Auftreten eines chinolinartigen Geruches. Es konnte die Bildung eines mit Wasserdampf flüchtigen, basischen Öls konstatiert werden, das sich als Methenylamidothiophenol erwies. Die Menge desselben ist nicht sehr groß; sein Auftreten gibt aber einen Fingerzeig für die Art der Zersetzung der Säure. Es findet offenbar eine intramolekulare Oxydation statt infolge Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff an *o*-ständigen Kohlenstoff (und wohl auch Schwefel):

$$C_6H_4\langle{S.CH_2COOH \atop NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{S \atop N}\rangle CH.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S-CH_2\\NH-CO\end{matrix}\right.$$

o-Aminophenylthioglykolsäureanhydrid. (Sl.)

Bei der Reduktion der *o*-Nitrophenylthioglykolsäure mit Zinn und Salzsäure resultierten schöne, farblose, in Soda unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 177°, die sich in jeder Hinsicht als identisch erwiesen mit dem bereits bekannten Einwirkungsprodukt von Chloressigsäure auf *o*-Aminophenylmerkaptan, dem von dem Entdecker A. W. Hofmann irrtümlich die Formel $C_6H_4\langle{}^{S}_{N}\rangle C—CH_2OH$ zugeschrieben wurde. Die obige Bildungsweise bestätigt definitiv die schon von O. Unger und G. Graff[1] als wahrscheinlich hingestellte eines inneren Anhydrids der *o*-Aminophenylthioglykolsäure.

0·2158 *g* Substanz gaben 16·6 *cm*³ N bei 16° und 741 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7NSO
H	8·75	8·48

Über eine bequeme Darstellungsmethode dieser Verbindung aus dem nicht zugänglichen *o*-Anilindisulfid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S——S\\NH\quad H_2N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ wurde bereits berichtet, ebenso über die Aufspaltung des Anhydrids und die Diazotierung der entstehenden *o*-Aminophenylthioglykolsäure. Wir benutzten die in Lösung recht beständige Diazoverbindung zu einigen Umsetzungen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}S-CH_2-COOH\\OH\end{matrix}\right.$$

o-Oxyphenylthioglykolsäure. (Sl.)

Konnte bisher nicht fest erhalten werden; wir erhielten sie durch Verkochen der schwefelsauren Diazolösung und

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. *30*, 2389.

wiederholte Extraktion mit Äther als bräunliches, in Wasser leicht lösliches Öl, in dem offenbar die freie Säure und nicht ihr Anhydrid vorliegt, da es sich schon mit Natriumbicarbonat zu einem in weißen Nädelchen kristallisierenden Salz vereinigt. Auch aus dem reinen Salze fällt die Verbindung beim Ansäuern wieder ölig aus. Löst man dasselbe in wenig Ammoniak, kocht den Überschuß fort und versetzt mit Chlorbaryum, so erhält man weiße Nadeln eines ziemlich leicht löslichen Baryumsalzes von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\begin{matrix}SCH_2COO\\OH\end{matrix}\right)_2Ba$.

0·5911 *g* Substanz gaben 0·2682 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Ba	26·8	27·27

$C_6H_4(S-CH_2.COOH)(CN)$ (ortho)

o-**Cyanphenylthioglykolsäure.**

Die Darstellung dieser technisch wichtigen Säure aus Diazophenylthioglykolsäure und Kupfercyanür sowie ihre überraschend leichte Umwandlung in Thionaphtenderivate wurden bereits an anderer Stelle beschrieben. Trägt man die Diazosäure in eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure ein, so entweicht schon in der Kälte Stickstoff und aus dem entstehenden schwach hellbraunen Niederschlag kann durch Auskochen mit Wasser

$C_6H_4(S-CH_2COOH)(Cl)$ (ortho)

o-**Chlorphenylthioglykolsäure.** (Sl.)

isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin, in dem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 112°, die sich in kaltem

Wasser schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösen.

0·2301 *g* Substanz gaben 0·1587 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7ClSO_2$
Cl..........	17·16	17·50

SCH$_2$COOH

Cl

m-Clorphenylthioglykolsäure. (Sl.)

Darstellung aus *m*-Nitranilin → *m*-Nitrochlorbenzol → *m*-Chloranilin durch Verkochen der daraus in normaler Weise erhältlichen *m*-Chlorbenzoldiazothioglykolsäure. Farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 81 bis 82°. Die in den gebräuchlichen Solventien leicht lösliche Säure besitzt ein hervorragendes Kristallisationsvermögen und schießt aus warmem Ligroin in zentimeterlangen dünnen Tafeln an.

0·1050 *g* Substanz gaben 0·0721 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7ClSO_2$
Cl..........	17·04	17·50

SCH$_2$COOH

Cl

Das entsprechende *p*-Chlorderivat wurde auf demselben Wege wie die *m*-Chlorsäure aus *p*-Chloranilin dargestellt. Es bildet, aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, kristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, die sich leicht in heißem Benzol und Ligroin lösen.

$$Br\text{-}C_6H_4\text{-}SCH_2COOH$$

p-Bromphenylthioglykolsäure.

Aus *p*-Bromanilin über das Diazothioglykolsäurederivat, dessen gelbe Kristalle sich durch besondere Beständigkeit auszeichnen. Die Säure kristallisiert aus Wasser in feinen glänzenden Blättchen, die bei 107° schmelzen und bei der Analyse den erwarteten Bromgehalt ergaben.

0·1572 *g* Substanz gaben 0·1178 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7BrSO_2$
Br..........	32·06	32·30

$$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}S.CH_2COOH$$

p-Nitrophenylthioglykolsäure. (Sl.)

Darstellung: 1. Durch Kochen von *p*-nitrophenyldiazothioglykolsaurem Natrium mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wasser bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung und Ansäuren der filtrierten heißen Lösung mit Salzsäure; der beim Erkalten ausfallende braungelbe kristallinische Niederschlag wird durch Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle gereinigt; Ausbeute 30 bis 40% der Theorie;

2. aus *p*-Chlornitrobenzol. 10 *g* Thioglykolsäure werden mit 10 *g* Ätznatron in wenig Wasser versetzt und zu einer alkoholischen Lösung von 15 *g* *p*-Chlornitrobenzol gegeben. Die Lösung färbt sich bei zweistündigem Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade dunkler und scheidet Kochsalz ab. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt ein alkaliunlöslicher Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol in blaßgelben, ziemlich schwer löslichen Nadeln vom Schwerpunkt 155° kristallisiert erhalten wurde. Die

Eigenschaften stimmen mit dem bereits beschriebenen *pp*-Dichlorazoxybenzol überein, das hier seine Entstehung der reduzierenden Wirkung der alkalischen Thioglykolsäure verdankt.

Die wässerige alkalische Lösung enthält die gebildete *p*-Nitrothioglykolsäure, die nach dem Ausfällen durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Ausbeute nur zirka 35 % der Theorie.

Die Verbindung kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 158°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Zur näheren Charakterisierung wurden in üblicher Weise die Äthyl- und Methylester der Säure dargestellt, die zunächst als langsam erstarrende Öle erhalten werden.

Der Methylester kristallisiert aus Ligroin in hellgelben, dicken, ausgezeichnet ausgebildeten Tafeln, die bei 50 bis 51° schmelzen.

Der Äthylester bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 46 bis 47°.

$S.CH_2COOH$

H_2N

***p*-Aminophenylthioglykolsäure.** (Sl.)

Die Reduktion der *p*-Nitrophenylthioglykolsäure kann in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure vorgenommen werden, wird aber bequemer in der bei der Dinitrosäure angegebenen Weise mit Eisen und Essigsäure durchgeführt. Die freie Aminosäure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in farblosen Nädelchen erhalten, die bei 196 bis 197° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1633 *g* Substanz lieferten 0·3129 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.
0·1610 *g* » » 0·3084 *g* CO_2 und 0·0781 *g* H_2O.
0·2438 *g* » » 0·4667 *g* CO_2 und 0·1152 *g* H_2O.
0·2637 *g* » » 0·5095 *g* CO_2 und 0·1185 *g* H_2O.
0·1436 *g* » » 0·1844 *g* $BaSO_4$.
0·2167 *g* » » 14·59 *cm*³ N bei 16° und 758 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_8H_9NSO_2$
C	52·26	52·24	52·40	52·60	—	52·45
H	5·39	5·40	5·20	4·90	—	4·90
S	17·54	—	—	—	—	17·48
N	—	—	—	—	7·83	7·65

Die Verbindung löst sich als Aminosäure sowohl in Alkalien wie in Mineralsäuren und bildet damit leicht lösliche Salze. In saurer Lösung läßt sie sich in normaler Weise diazotieren.

$S.CH_2COOH$

O_2N NO_2

2, 4-Dinitrophenylthioglykolsäure. (Sl.)

Die große Reaktionsfähigkeit des Chlors im 2, 4-Dinitrochlorbenzol gestaltet die Umsetzung mit Thioglykolsäure zu einer leichten und glatten. Es genügt ein Zusatz von schwach alkalisch wirkenden Salzen (wie Acetat) an Stelle von Natronlauge und sekundäre Reduktionsvorgänge werden dadurch völlig vermieden. Wir verfuhren in folgender Weise: 5 *g* Thioglykolsäure, 10 *g* Dinitrochlorbenzol und 25 *g* Natriumacetat werden in Alkohol gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Kristalle, die aus dem Natriumsalz der Dinitrophenylthioglykolsäure bestehen. Nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Alkohol werden sie in Wasser gelöst und mit Säure zersetzt. Aus der alkoholischen Mutterlau gelassen sich geringe Mengen einer etwas unreineren Säure gewinnen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Dinitrophenylthioglykolsäure kristallisiert aus Alkohol oder Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in schönen glänzenden gelben Nadeln. Äther und Benzol lösen wenig, Aceton und Eisessig leicht. Sie schmilzt bei 167 bis 168° und verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Ihr Methylester, aus Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, ist in den üblichen Solventien leicht löslich (nicht in Wasser) und

kristallisiert aus Alkohol in kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 93 bis 94°.

0·1944 *g* Substanz gaben 0·1381 *g* $BaSO_3$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2SCH_2COOCH_3$
S	11·26	11·39

S, CH_2, COOH, H_2N, NH_2 → S, CH_2, CO, H_2N, NH

2, 4-Diamidophenylthioglykolsäure(anhydrid).

Bei der Reduktion der 2, 4-Dinitrophenylthioglykolsäure entsteht zunächst die entsprechende Diamidosäure, die aber in freiem Zustande und besonders schnell bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Wasserverlust in ihr inneres Anhydrid übergeht. Man erhält letzteres in Form eines salzsauren Zinndoppelsalzes, wenn man die Dinitrosäure mit Zinnchlorür, Zinn und konzentrierter Salzsäure in sehr konzentrierter Lösung bis zur Entfärbung erwärmt und mit rauchender Salzsäure ausfällt. Der in weißen Nadeln ausfallende Niederschlag wird nach dem Absaugen in wässeriger Lösung durch H_2S entzinnt und das Anhydrid durch Alkalien abgeschieden. Bequemer ist es auch hier, die Dinitrosäure mit Eisenfeile und sehr wenig Essigsäure bei 100° unter Rühren bis zur Farblosigkeit zu reduzieren und nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion vom Eisen abzufiltrieren. Die Lösung enthält jetzt in theoretischer Menge (wie sich aus einer Titrationsanalyse mit gestellter Diazo-*p*-toluol- oder *p*-Nitroanilinlösung ergibt) das Natronsalz der Diamidophenylthioglykolsäure, die in Wasser leicht löslich ist, da beim Neutralisieren keine Abscheidung erfolgt. Erwärmt man jedoch die genau neutralisierte Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich bald Nadeln des Anhydrids aus, dessen Bildung sehr viel schneller erfolgt,

wenn man mit Salzsäure ansäuert und erwärmt. Die Lösung bleibt dann klar, erstarrt aber auf Zusatz von Soda zu einem Brei farbloser Nadeln des Anhydrids, die zur völligen Reinigung nur einmal aus Wasser umkristallisiert zu werden brauchen. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen.

Das Anhydrid der Diamidophenylthioglykolsäure bildet farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 222 bis 224°, die sich in feuchtem Zustande leicht etwas bräunlich färben. Es ist in kaltem Wasser, in Ligroin, Benzol, Chloroform kaum löslich, etwas leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure. Die Verbrennung ergab nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

0·1598 *g* Substanz lieferten 0·3079 *g* CO_2 und 0·0722 *g* H_2O.
0·1322 *g* » » 0·2740 *g* CO_2 und 0·0643 *g* H_2O.
0·1634 *g* » » 0·2110 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_8N_2SO$
C	52·54	52·55	—	53·33
H	5·02	5·01	—	4·44
S	—	—	17·62	17·77

Mit Mineralsäure bildet das Anhydrid leicht lösliche Salze. Das Hydrochlorat fällt durch überschüssige konzentrierte Salzsäure in weißen Nadeln aus. Platinchlorid oxydiert die salzsaure Lösung unter Abscheidung schwarzer Flocken.

Die Verbindung enthält eine freie reaktionsfähige Amidogruppe und gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung, die aus Eisessig in langen, bei 257° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Die salzsaure Lösung verbraucht ein Molekül Natriumnitrit; es resultiert die gelb gefärbte Lösung des entsprechenden Diazoniumchlorids $ClN_2—C_6H_3\langle{}^{S\,-\,CH_2}_{NH\,-\,CO}$, das aus konzentrierter Lösung durch Kochsalz in orangegelben Kriställchen abgeschieden werden kann und sich mit β-Naphtol zu einem scharlachroten Azofarbstoff vereinigt.

Beim Eintragen der Diazolösung in Kupferchlorür + Salzsäure tritt schon in der Kälte lebhaftes Aufschäumen ein und es entsteht

S
CH_2
CO
Cl
NH

p-Chlor-o-aminophenylthioglykolsäureanhydrid. (Sl.)

das von Kupferchlorür durch Auskochen mit Alkohol getrennt wird. Aus der mit Tierkohle behandelten Lösung kristallisiert die Verbindung in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem. Von starker Natronlauge wird das Anhydrid ohne Ersatz des Chlors unter Wasseraufnahme in das leicht lösliche Natronsalz der Chlorphenylamidothioglykolsäure übergeführt.

0·2182 *g* Substanz gaben 0·3864 *g* CO_2 und 0·0523 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_6ClNOS
C	48·29	48·12
H	2·66	3·07

$S.CH_2COOH$
HOOC

Phenylthioglykol-p-carbonsäure.

Die in üblicher Weise hergestellte Lösung von diazotierter *p*-Amidobenzoesäure wird in eine mit etwas Acetat versetzte Lösung von Thioglykolsäure eingetragen. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner gelblicher Kriställchen, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen werden. Sie bestehen aus der Phenyldiazothioglykol-*p*-carbonsäure, die durch eine relativ große Beständigkeit ausgezeichnet ist, selbst in ganz trockenem Zustande beim Erhitzen nur mäßig verpufft, und aus Äther, Essigäther oder Aceton, in denen sie leicht löslich ist, ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 153° (unter Zersetzung), fast

unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat.

Beim Kochen ihrer neutralen Lösung in Soda zersetzt sie sich fast quantitativ unter Stickstoffentwicklung und beim Ansäuern der Lösung fällt die gebildete **Phenylthioglykol-*p*-carbon**säure in schwach gelblich gefärbten Flocken aus. Die Säure ist in kaltem (und heißem) Wasser sehr schwer löslich, desgleichen in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton. Sie zeigt wie auch die schon beschriebene *o*-Säure ein geringes Kristallisationsvermögen und besitzt einen sehr hoch liegenden Schmelzpunkt (267 bis 269° unter Zersetzung). Auch die leicht löslichen Alkalisalze, die sich durch KCl und NaCl aus ihrer Lösung abscheiden lassen, kristallisieren nicht besonders gut. Zur näheren Charakterisierung wurde deshalb mittels Methylalkohol und Salzsäure der Dimethylester $C_6H_4 \langle {SCH_2COOCH_3 \atop COOCH_3}$ dargestellt, der zunächst als bräunliches, langsam kristallinisch erstarrendes Öl resultiert, aus warmem Ligroin aber in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 63 bis 64° erhalten werden kann. Die Analyse ergab:

0·1466 *g* Substanz gaben 0·2950 *g* CO_2 und 0·0678 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4S$
C	54·87	55·00
H	5·13	5·00

Der Diäthylester kristallisiert aus Ligroin in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

Über gemischte Chinhydrone

von

Gustav Urban.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

Alfred Biltris[1] konstatiert in seinem »Beitrag zum Studium der Phenochinone und Chinhydrone«, daß beim Vermischen warmer, wässeriger Lösungen von Thymohydrochinon und Benzochinon augenblicklich Thymochinon gebildet und ausgeschieden wird, während sich in der wässerigen Mutterlauge Hydrochinon und geringe Mengen des gemischten Chinhydrons befinden. Aus dieser Reaktion kann man folgern, daß Thymohydrochinon leichter in Thymochinon überführbar ist als gewöhnliches Hydrochinon in Benzochinon.

Um nun auch α-Hydronaphtochinon mit gewöhnlichem Hydrochinon in Bezug auf die Leichtigkeit der Überführung in die entsprechenden Chinone zu vergleichen, sollte versucht werden, Hydrochinon mit α-Naphtochinon und α-Hydronaphtochinon mit Benzochinon zu oxydieren. Dabei war ich gleichzeitig bemüht, einerseits aus Hydrochinon und α-Naphtochinon, andrerseits aus α-Hydronaphtochinon und Benzochinon gemischte Chinhydrone zu erzeugen. Bei diesen Versuchen wurde ich von folgenden Erwägungen geleitet: Sind die beiden erhaltenen Chinhydrone identisch, so muß in einem Falle ein Oxydationsprozeß der Chinhydronbildung vorausgegangen sein; sind es aber zwei verschiedene Körper, so liegt ein

[1] Bull. Acad. roy. Belgique [3] *35*, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887).

interessanter Fall der Isomerie zweier gemischter Chinhydrone vor.

I. Einwirkung von α-Naphtochinon auf Hydrochinon.

Das bei den folgenden Versuchen verwendete α-Naphtochinon wurde aus dem Orange I der Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. dargestellt.[1] Der Farbstoff wurde nach der Vorschrift von Russig[2] mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und das erhaltene *p*-Amidonaphtol mit Natriumbichromat zu α-Naphtochinon oxydiert. Das erhaltene Produkt wurde aus Petroleumäther umkristallisiert und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 125° C.

Zur Wechselwirkung wurden zunächst nur äquimolekulare Mengen von α-Naphtochinon und Hydrochinon zusammengebracht.

Es wurde versucht, die beiden Körper gelöst in Wasser, in absolutem Alkohol, in Äther, in Aceton etc. aufeinander einwirken zu lassen; allein es konnte dabei ein befriedigendes Resultat nicht erzielt werden. Beim Vereinigen der Lösungen beider Körper entstand eine rötlichgelbe Mischung, eine Kristallisation aber konnte auch bei sehr konzentrierten Lösungen nicht erzielt werden; wurde endlich die Lösung ganz eingedampft, so erhielt ich neben den weißen und gelben Kristallen der Ausgangsmaterialien einen roten Körper, der im auffallenden Lichte grüne Farbe und Metallglanz zeigte.

Die Reindarstellung dieser Substanz gelang auf folgende Art: Äquimolekulare Mengen von α-Naphtochinon und Hydrochinon wurden in Äther gelöst, die Mischung mit Petroleumäther versetzt und am Wasserbade konzentriert, worauf beim Erkalten prächtige Kristalle entstanden, welche im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz zeigen, während sie im durchfallenden Lichte rot aussehen.

---

[1] Das Orange I wurde mir von den Farbwerken zu Höchst in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

[2] Journal für prakt. Chemie, *62*, 32.

Zur Darstellung größerer Mengen dieses Körpers löste ich mehrmals 2 *g* α-Naphtochinon in je 100 cm^3 und 1·4 *g* Hydrochinon in je 30 cm^3 Äther, mischte die Lösungen, versetzte mit ungefähr 150 cm^3 Petroleumäther und destillierte hierauf 70 cm^3 des leichter flüchtigen Äthyläthers ab, worauf beim Erkalten 2 *g* der prächtigen Kristalle erhalten wurden. Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und gab noch weitere 0·6 *g* der Kristalle. Die Ausbeute betrug somit von 3·4 *g* Ausgangsmaterialien 2·6 *g* Endprodukt, das sind 76⁰/₀. Die nach obiger Vorschrift erhaltenen dünnblätterigen Kristalle wurden in möglichst wenig Äther unter Erwärmen gelöst und dann die konzentrierte, tiefrote Lösung mit Petroleumäther versetzt, wobei der Körper sofort wieder ausfiel, diesmal aber in Gestalt feiner Nadeln. Dieses einmal umkristallisierte Produkt wurde zur Analyse, Schmelzpunktbestimmung und zur Untersuchung der Eigenschaften des Körpers benützt.

Eigenschaften des aus α-Naphtochinon und Hydrochinon dargestellten Körpers, welchen ich der Einfachheit halber als »Körper I« bezeichnen will.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 123° C.; die Kristalle zeigen im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und lebhaften Metallglanz; im durchfallenden Lichte erscheint er rubinrot bis rotbraun. Die Form der entstehenden Kristalle wird beeinflußt durch die Konzentrationsverhältnisse der Äther-Petroleumäthermischung; aus verdünnteren Lösungen entstehen dünne Blättchen, aus konzentrierteren Lösungen feine Nadeln. Das Verhältnis zwischen Länge und Breite der Kristalle ist also um so größer, je konzentrierter die Lösung ist, aus welcher sie entstehen.

Durch Wasser wird der Körper I zersetzt; die Kristalle verlieren zuerst ihren prächtigen Glanz, dann werden die Ränder gelb und endlich schwimmt im Wasser ein gelb gefärbter Körper, welcher noch die Kristallform des Körpers I besitzt, aber alle Reaktionen des α-Naphtochinons zeigt. In der wässerigen Lösung befindet sich Hydrochinon.

In absolutem Alkohol löst sich der Körper I mit gelbroter Farbe, beim Verdunsten der Lösung bleiben aber neben einzelnen roten größtenteils gelbe und weiße Kristalle zurück.

Der Körper I wird also auch durch Alkohol gespalten. Das gleiche Verhalten zeigt der Körper gegen Äther. Aus seiner Eisessiglösung hingegen kristallisiert er wieder unverändert aus und kann daher mittels dieses Lösungsmittels umkristallisiert werden.

Bei der Prüfung des Körpers I auf seine Löslichkeit in Petroleumäther wurde wenig von der gepulverten Substanz mit viel Petroleumäther längere Zeit gekocht, wobei ein weißes Pulver zurückblieb, während eine gelbe Lösung entstand. Der Versuch wurde in größerem Maßstabe wiederholt und 1·32 *g* des fein gepulverten Körpers I viermal je 3 Stunden mit 200 cm^3 Petroleumäther am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Kochen wurde die Flüssigkeit jedesmal erkalten gelassen, hierauf die gelbe Lösung durch ein Filter gegossen und der nach und nach weiß werdende Rückstand wieder mit Petroleumäther gekocht u. s. w. Endlich wurde das Filter mit Petroleumäther ausgewaschen und aus den vereinigten Filtraten der Petroleumäther abdestilliert, wobei ein gelber Rückstand blieb. Dieser wurde getrocknet, indem längere Zeit ein trockener Luftstrom durch den Kolben geleitet wurde, wog 0·78 *g* und erwies sich als α-Naphtochinon. Der in Petroleumäther unlösliche weiße Rückstand wurde in Äther gelöst, in eine tarierte Schale gespült, der Äther verdampft und der Rückstand gewogen. Er betrug 0·54 *g* und wurde als Hydrochinon erkannt. Die erhaltenen Spaltungsprodukte verhalten sich ihrem Gewicht nach so wie das Molekulargewicht von α-Naphtochinon zu dem von Hydrochinon, nämlich 1 : 0·7.

Die Elementaranalyse ergab bei dem aus α-Naphtochinon und Hydrochinon erhaltenen, einmal aus Äther und Petroleumäther umkristallisierten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körper I folgende Resultate:

I. 0·1536 *g* Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlensäure und 0·0639 *g* Wasser.
II. 0·1524 *g* Substanz gaben 0·3997 *g* Kohlensäure und 0·0630 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	71·34	71·53	71·61
H	4·63	4·60	4·52

Die berechneten Zahlen gelten für das gemischte Chinhydron, welches als aus einem Molekül α-Naphtochinon und einem Molekül Hydrochinon bestehend angenommen wurde ($C_{10}H_6O_2 + C_6H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_4$).

Es wurde auch versucht, das Molekulargewicht des Körpers I zu bestimmen. Die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Naphthalin ergab ein Molekulargewicht 151, während dem Körper $C_{16}H_{12}O_4$ ein Molekulargewicht von 268 entspricht. Diese Zahlen sagen also, daß der Körper I im geschmolzenen Naphthalin nicht ohne Zersetzung löslich ist. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode im Apparat von Beckmann zeigte sich, daß der Körper I auch in heißem Eisessig nur unter Zersetzung löslich ist.

Schlußfolgerungen aus den Eigenschaften des Körpers I.

Der Körper I hat mit einem aus α-Naphtochinon und Hydrochinon bestehenden gemischten Chinhydron nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern kann sogar durch Kochen mit Petroleumäther in gleiche Moleküle α-Naphtochinon und Hydrochinon gespalten werden. Endlich kann man auch aus der Übereinstimmung der Eigenschaften des Körpers I mit jenen der Chinhydrone schließen, daß der Körper ein aus gleichen Molekülen α-Naphtochinon und Hydrochinon bestehendes gemischtes Chinhydron ist. Namentlich in seiner Unbeständigkeit gleicht der Körper I den Chinhydronen. Auch diese zerfallen in den verschiedenen Lösungsmitteln in ihre Komponenten, so daß auch bei ihnen Molekulargewichtsbestimmungen sowohl nach der Siedepunkts- als auch Gefrierpunktsmethode zu keinem Ziele führen.[1]

Löst man den Körper I in Äther und läßt diesen verdunsten, so entstehen erst hell gefärbte Kristalle, aus welchen nach und nach einzelne rote Kristalle des Körpers I entstehen. Ähnliches finden wir beim Thymochinhydron, welches beim

---

[1] Bull. Acad. roy. Belgique (3), *35*, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887), und Am. Chem. J., *33*, 167 bis 179 (Zentralbl., 1905, I, 869).

Lösen in Benzol dissoziiert, so daß beim Verdunsten nur eine gelbe Ausscheidung entsteht, welche aber allmählich blauviolett wird durch Rückbildung des Chinhydrons.[1]

Die Tatsache, daß der Körper I einerseits aus der ätherischen Lösung durch Petroleumäther rein abgeschieden wird, andrerseits aber durch längeres Kochen mit Petroleumäther wieder quantitativ zerlegt wird, findet ein Analogon in dem aus Benzochinon und Hydrochinon bestehenden gewöhnlichen Chinhydron. Dieses kristallisiert aus einer konzentrierten wässerigen Lösung in schönen, grünen, metallisch glänzenden Nadeln aus und wird durch heißes Wasser teilweise zerlegt, so daß beim Kochen der wässerigen Lösung der Chinongeruch wahrnehmbar ist.[2]

Destilliert man das gewöhnliche Chinhydron im Wasserdampfstrom, so destilliert das Chinon vollständig über, während das Hydrochinon zurückbleibt.[3] Also auch das gewöhnliche Chinhydron ist, obwohl aus wässeriger Lösung entstanden, durch große Mengen dampfförmigen Wassers wieder vollständig zerlegbar.

Eine ähnliche Zerlegung wie die des Körpers I durch Petroleumäther ist beim gewöhnlichen Chinhydron durch Chloroform beobachtet worden.[4]

II. Einwirkung von einem Molekül α-Hydronaphtochinon auf ein Molekül Benzochinon.

Das zu den Versuchen notwendige α-Hydronaphtochinon wurde durch Reduktion von α-Naphtochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Das einmal aus Wasser umkristallisierte Produkt bestand aus weißen, glänzenden Kristallnadeln und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 176° C.

Zuerst wurde versucht, die beiden Körper gelöst in Wasser, absolutem Alkohol oder Äther zur Wechselwirkung zu bringen;

---

[1] Berl. Ber., *18*, 3196.
[2] Annalen, *200*, 248.
[3] Annalen, *209*, 103.
[4] Annalen, *200*, 248.

allein ein schön kristallisiertes Reaktionsprodukt wurde erst erhalten, als in ähnlicher Weise vorgegangen wurde wie bei der Darstellung des Körpers I: 2 *g* α-Hydronaphtochinon und 1·35 *g* Benzochinon wurden in Äther gelöst, die beiden Lösungen vereinigt und die Mischung, welche ungefähr 100 cm^3 betrug, mit 100 cm^3 Petroleumäther versetzt. Hierauf wurden 50 cm^3 von dem Äther abdestilliert und die zurückbleibende Lösung erkalten gelassen, wobei sich papierdünne gebogene Kristallblättchen bildeten, welche im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz zeigten, während sie im durchfallenden Lichte rot waren. Bei der ersten Kristallisation wurden 1·9 *g* erhalten. Die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und bei einer zweiten Kristallisation wurden noch 0·5 *g* erhalten, so daß sich eine Gesamtausbeute von 71% ergab.

Bei einem anderen Versuch wurde 1 *g* α-Hydronaphtochinon in 10 cm^3 Äther, 0·68 *g* Benzochinon in 20 cm^3 Äther gelöst und zur Mischung 30 cm^3 Petroleumäther gesetzt, wobei sofort nadelförmige Kristalle ausfielen. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit von den Kristallnadeln abfiltriert und im Filtrat entstanden in den nächsten 24 Stunden schöne dicke Kristalle, welche den auf ähnliche Weise aus α-Naphtochinon und Hydrochinon dargestellten vollständig gleichsahen.

Eigenschaften des aus α-Hydronaphtochinon und Benzochinon dargestellten Körpers, welchen ich der Einfachheit halber als »Körper II« bezeichnen will.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 123° C.; er besitzt im auffallenden Lichte dunkelgrüne Farbe und Metallglanz, während er im durchfallenden Lichte rubinrot bis braunrot erscheint.

Herr Prof. Dr. Friedrich Becke hatte die Güte, sowohl die Kristalle des Körpers I als auch die des Körpers II durch Herrn Roman Grengg auf ihre kristallographischen und optischen Eigenschaften untersuchen zu lassen, wofür ich ihm den besten Dank ausdrücke. Er teilte mir folgende Untersuchungsresultate mit:

»Kristallographische Untersuchung.

A. Kristalle I.

System: rhombisch.

Bei den Kristallen I sind gut ausgebildet: (010), (110), (011). Pyramidenflächen sind klein, schlecht ausgebildet und gekrümmt, der Habitus ist tafelförmig nach (010), bisweilen gestreckt nach *c*.

Gemessene Winkel:

$110.1\bar{1}0 = 49°\ 17{\cdot}4'$
$110.010 = 65\ \ 21{\cdot}3$
$010.011 = 73\ \ 36$
$011.0\bar{1}1 = 32\ \ 48$

B. Kristalle II.

System: rhombisch.

Bei den Krystallen II sind gut ausgebildet: (010), (110), (011). Pyramidenflächen wurden hier nicht beobachtet, der Habitus ist ähnlich wie bei I.

Gemessene Winkel:

$110.1\bar{1}0 = 49°\ 20'$
$110.010 = 65\ \ 20$
$010.011 = 73\ \ 44{\cdot}7$
$011.0\bar{1}1 = 32\ \ 30{\cdot}6$

Die Messungen ergeben somit, daß die Winkel innerhalb der Versuchsfehler gleich sind, somit die Substanzen I und II sich in kristallographischer Beziehung identisch verhalten. Aus dem Mittel der Messungen ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{\cdot}4590:1:0{\cdot}2929,$$

aus welchem folgende Winkel berechnet wurden:

$110.1\bar{1}0 = 49°\ 18{\cdot}6'$
$110.010 = 65\ \ 20{\cdot}7$
$010.011 = 73\ \ 40{\cdot}5$
$011.0\bar{1}1 = 32\ \ 39$

Spaltbarkeit nach 010 ist merklich.

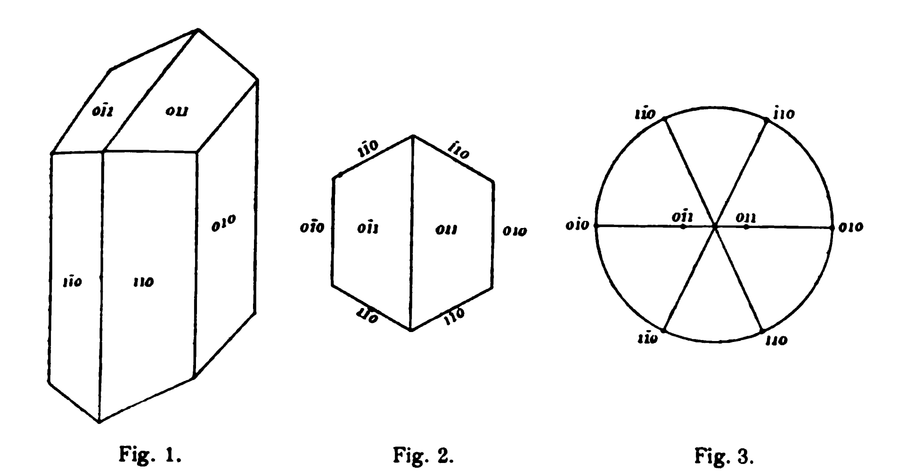


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Optisches Verhalten.

Soweit eine Beobachtung des optischen Charakters der Substanzen I und II möglich war, zeigten sie völlig gleiches Verhalten.

Auslöschung: auf (010) gerade.

Pleochroismus: Parallel der *c*-Achse schwingendes Licht wurde außerordentlich stark absorbiert, so daß die verwendeten Blättchen je nach ihrer Dicke hellrot bis schwarz erschienen. Parallel der *a*-Achse schwingendes Licht wurde hindurchgelassen und erschienen die Blättchen hiebei je nach ihrer Dicke farblos bis dunkel braunrot.

Ebene der optischen Achsen (100). Die Normale von (010) ist zweite Mittellinie.

Eine Bestimmung des Winkels der optischen Achsen konnte, da man selbst bei ganz dünnen Blättchen bloß die Isogyren wahrzunehmen vermochte, nicht vorgenommen werden. Selbst mit dem Schneider'schen Achsenwinkelapparat konnten bei Einbettung des zu untersuchenden Blättchens in stark brechende Flüssigkeit die Achsen nicht ins Gesichtsfeld gebracht werden.

An sehr dünnen Blättchen konnte γ und β bestimmt werden, und zwar γ parallel der *c*-Achse, β parallel der *a*-Achse.

Der Charakter der Doppelbrechung ist somit negativ.

Sämtliche optische Beobachtungen wurden an der 010-Fläche vorgenommen, da bloß in dieser Richtung genügend dünne Blättchen wegen der guten Spaltbarkeit nach 010 erhalten werden konnten.

Auch der Körper II wird durch Wasser zerlegt; in der Kälte langsam, in der Wärme rasch. Der dabei abgeschiedene gelbe Körper hat sich als α-Naphtochinon erwiesen; der in wässerige Lösung gegangene Bestandteil war Hydrochinon.

In absolutem Alkohol sowohl als in Äther löst sich der Körper II nur unter Zersetzung genau so wie der Körper I.

In Eisessig ist auch der Körper II sehr leicht löslich, namentlich in der Wärme und beim Erkalten kristallisiert er wieder unverändert aus.

Da der Körper II so viel Ähnlichkeit mit dem Körper I aufwies, so wurde auch versucht, ihn durch Petroleumäther in seine Bestandteile zu zerlegen. 1·2 *g* des Körpers II wurden fein gepulvert und viermal mit je 200 cm^3 Petroleumäther je 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die gelbe Lösung wurde jedesmal nach dem Erkalten filtriert und endlich wurden die Filtrate eingedampft und so 0·7 *g* eines gelben Körpers erhalten, der sich als α-Naphtochinon erwies, während der weiße, in Petroleumäther unlösliche Rückstand 0·49 *g* wog und als Hydrochinon erkannt wurde. Das Gewichtsverhältnis zwischen gelbem und weißem Körper war auch bei der Spaltung des Körpers II gleich dem Verhältnis der Molekulargewichte von Naphtochinon zu Hydrochinon. Um endlich einen Irrtum gänzlich auszuschließen, wurde die durch Spaltung des Körpers II erhaltene gelbe Substanz der Elementaranalyse unterworfen.

Dabei gaben 0·1494 *g* der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0·4175 *g* Kohlensäure und 0·0514 *g* Wasser:

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für Naphtochinon
C	76·22	75·9
H	3·83	3·8

Es erscheint somit als bewiesen, daß der aus α-Hydronaphtochinon und Benzochinon hergestellte Körper II bei der

Spaltung durch Petroleumäther in α-Naphtochinon und Hydrochinon zerfällt, also in dieselben Komponenten, aus welchen der Körper I besteht.

Die Elementaranalyse ergab bei dem im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Körper II folgende Resultate:

I. 0·1599 *g* Substanz gaben 0·4186 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.
II. 0·1309 *g* Substanz gaben 0·3440 *g* Kohlensäure und 0·0542 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$
	I	II	
C	71·40	71·67	71·61
H	4·59	4·60	4·52

Die berechneten Zahlen können sowohl für ein aus Naphtochinon und Hydrochinon als auch für ein aus Hydronaphtochinon und Benzochinon gebildetes gemischtes Chinhydron gelten, da diese beiden Verbindungen isomer sein müßten.

Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften geht indes hervor, daß die beiden Körper identisch sind. Namentlich die Gleichheit der Schmelzpunkte, der Farbe, der kristallographischen und optischen Eigenschaften, ferner die Gleichheit des Verhaltens gegen Wasser und Petroleumäther sind für die Identität der Körper I und II beweisend.

Die Tatsache, daß sich sowohl Körper I als Körper II aus Eisessig umkristallisieren läßt, war die Veranlassung zu versuchen, sie auch aus Eisessiglösung darzustellen. Der Versuch gelang und es wurde auch in Eisessiglösung aus α-Hydronaphtochinon und Benzochinon das gleiche gemischte Chinhydron erhalten wie aus α-Naphtochinon und Hydrochinon.

Dagegen mißlang der Versuch, in Eisessig gelöstes Hydrochinon mit einem Überschuß von α-Naphtochinon zu oxydieren. Ebenso war es auch nicht möglich, α-Naphtochinon mit einem Überschuß von Hydrochinon zu reduzieren.

Schlußfolgerungen aus der Identität der Körper I und II.

Aus der Identität der Körper I und II und aus der Tatsache, daß auch der aus α-Hydronaphtochinon und Benzochinon

entstandene Körper II in α-Naphtochinon und Hydrochinon zerfällt, geht hervor, daß bei der Bildung des Körpers II der Chinhydronbildung die folgende Reaktion vorangegangen sein muß:

α-Hydronaphtochinon + Benzochinon = α-Naphtochinon + Hydrochinon

Das Benzochinon oxydiert also das α-Hydronaphtochinon zu α-Naphtochinon und wird dabei selbst zu Hydrochinon reduziert. Daraus, daß die obige Gleichung wohl von links nach rechts, nicht aber in umgekehrter Richtung verläuft, geht hervor, daß rechts vom Gleichheitszeichen die beständigeren und links die unbeständigeren Körper sind. Es ist somit α-Hydronaphtochinon weniger beständig oder leichter oxydierbar als Hydrochinon. Mithin ist es gelungen, α-Hydronaphtochinon in Bezug auf die Leichtigkeit der Überführung in das entsprechende Chinon mit dem gewöhnlichen Hydrochinon zu vergleichen, und gefunden worden, daß α-Hydronaphtochinon leichter in Naphtochinon überzuführen ist als Hydrochinon in Benzochinon.

Wenn man ferner bedenkt, daß aus der eingangs erwähnten Arbeit von Biltris[1] hervorgeht, daß Thymohydrochinon leichter in Thymochinon übergeht als Hydrochinon in Benzochinon, so kann man schon jetzt den Satz aussprechen, daß die Hydrochinone um so leichter in ihre Chinone überführbar zu sein scheinen, je kohlenstoffreicher sie sind. Um aber die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes zu beweisen, müßte man versuchen, die in dieser Abhandlung beschriebenen Reaktionen I und II auf eine ganze Reihe anderer Chinone und Hydrochinone auszudehnen.

Die erste für Chinhydrone aufgestellte Formel, welche dem Verhalten dieser Körper Rechnung trägt, war die Hemiacetal-

[1] Bull. Acad. roy. Belgique [3], *35*, 40 bis 67 (Zentralbl., 1898, I, 887).

formel von Jackson und Oenslager.[1] Das aus α-Naphtochinon und Hydrochinon bestehende gemischte Chinhydron müßte nach der Auffassung obgenannter Autoren folgende Konstitutionsformel erhalten:

OH
C—O——C
C—O——C
OH

Die meisten der zum Beweis der Hemiacetalformeln ins Treffen geführten Tatsachen lassen sich aber auch nach der Thiele'schen Theorie befriedigend erklären.

Die Thiele'sche Theorie[2] bezeichnet als die Ursache der Additionsfähigkeit die bei Doppelbindungen auftretenden Partialvalenzen. Die Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen können sich, wenn sie in gleicher Zahl vorhanden sind, aufheben. Den in dieser Arbeit in Betracht kommenden Körpern müßten nach der Thiele'schen Schreibweise folgende Formeln zukommen:

Hydrochinon:

........O / H_2 H / H_2 H / ....O	tautomer ⟷	OH / H H / H H / OH
Ketoform		Enolform.

Die beiden Formen können bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls ineinander übergehen. Dem additionsfähigen Hydrochinon kommt wohl die erste Formel zu, während die zweite dem in den Hydroxylgruppen alkylierten oder acetylierten und dadurch inaktiv gewordenen Hydrochinon zu Grunde liegt.

---

[1] Berl. Ber., *28*, 1614 (1895, II).

[2] Annalen, *306*, 87.

Benzochinon: **α-Naphtochinon:**

α-Hydronaphtochinon:

tautomer

Ketoform Enolform.

Aus diesen Formeln geht hervor, daß Hydrochinon und Naphtochinon die beständigeren Körper sind, denn sie haben nur je zwei freie Partialvalenzen, während Benzochinon und Hydronaphtochinon je sechs freie Partialvalenzen besitzen und daher weniger beständig sind. Diese aus den Thiele'schen Formeln abgeleitete Tatsache befindet sich in Übereinstimmung mit dem aus der obigen Abhandlung gefolgerten Resultat.

Theodor Posner[1] ändert die Formel des Benzochinons unter Beibehaltung der Thiele'schen Grundsätze ein wenig ab, indem er annimmt, daß sich nie zwei Partialvalenzen mit einer Partialvalenz teilweise absättigen, sondern immer nur eine Partialvalenz eine andere ganz aufheben könne. Hiebei ergibt sich die geänderte Chinonformel:

---

[1] Annalen, *336*, 85 bis 167.

Diese neue Formel faßt er nun als aus zwei Systemen konjugierter Doppelbindungen bestehend auf.

Zweites System

Erstes System

An der Hand einer ganzen Reihe interessanter Experimente beweist Posner, daß Thiophenol derartig an Chinon addiert wird, daß jede Ketogruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als ein selbständiges System konjugierter Doppelbindungen reagiert. Indem er die bei diesem Vorgange gewonnenen Erfahrungen auch auf andere Fälle anwendet, gelingt es ihm, alle beim Benzochinon vorkommenden Additionsprozesse in befriedigender Weise von einem einheitlichen Standpunkt aus zu erklären.

Leider läßt sich die von Posner entwickelte Anschauung zur Erklärung der Additionsvorgänge beim α-Naphtochinon nicht gebrauchen. Bei diesem Körper ist es nicht möglich, in ungezwungener Weise zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen anzunehmen, an deren Enden je zwei freie Partialvalenzen vorhanden sind. Zu zwei solchen Systemen konjugierter Doppelbindungen gehören mindestens vier freie Partialvalenzen, während die aus der Thiele'schen Theorie entwickelte Formel des α-Naphtochinons nur zwei freie Partialvalenzen besitzt.

Nachdem nun das Naphtochinon so wie das Benzochinon die Fähigkeit besitzt, Hydrochinone zu addieren, die Formeln beider Körper aber nur die an den Ketonsauerstoffatomen vorhandenen Partialvalenzen gemeinsam haben, so möchte ich glauben, daß diese beiden Partialvalenzen bei der Bildung der Chinhydrone allein eine Rolle spielen. Während jedoch bei anderen Additionsvorgängen die zuerst durch Partialvalenzen gebundenen Addenden dann unter Umlagerung des Systems mit ganzen Valenzen gebunden werden, vermute ich, daß bei den Chinhydronen die Bindung durch die Partialvalenzen

erhalten bleibt, worauf die leichte Zerlegbarkeit dieser Körper zurückzuführen wäre. Die Chinhydrone bekämen dann folgende Strukturformeln:

Gewöhnliches Chinhydron: **α-Naphtochinhydron:**

Gemischtes Chinhydron aus Naphtochinon und Hydrochinon (Körper I und II):

III. Einwirkung von einem Molekül α-Hydronaphtochinon auf 2 Moleküle Benzochinon.

Bei den Vorversuchen, welche zur Darstellung des Körpers II führten, war bemerkt worden, daß nicht immer der gleiche Körper entstand, und zwar schienen die entstehenden Körper von dem Mengenverhältnis zwischen Benzochinon und α-Hydronaphtochinon abhängig zu sein. Es war daher naheliegend zu versuchen, was für Substanzen entstehen, wenn man 2 Moleküle Benzochinon auf 1 Molekül Hydronaphtochinon einwirken läßt.

Es wurden daher 2·72 *g* Benzochinon und 2 *g* Hydronaphtochinon in je 8 cm^3 warmem Eisessig gelöst und die Lösungen vermischt, worauf beim Erkalten grüne, metallisch glänzende Kristalle entstanden. Sie wurden aus Eisessig einmal umkristallisiert und erwiesen sich als die Kristalle des aus

Benzochinon und Hydrochinon bestehenden gewöhnlichen Chinhydrons.

Das so erhaltene Chinhydron unterscheidet sich von dem in den Reaktionen I und II dargestellten gemischten Chinhydron namentlich dadurch, daß es in warmem Wasser ohne sichtbare Zersetzung löslich ist und beim Erkalten der roten Lösung wieder auskristallisiert.

Bei der Elementaranalyse ergab der aus 1 Molekül Hydronaphtochinon und 2 Molekülen Benzochinon dargestellte und im Vakuum über Ätzkalk getrocknete Körper folgende Resultate:

I. 0·1818 *g* Substanz gaben 0·4383 *g* Kohlensäure und 0·0732 *g* Wasser.
II. 0·1427 *g* Substanz gaben 0·3438 *g* Kohlensäure und 0·0601 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$
	I	II	
C	65·75	65·71	66·02
H	4·47	4·68	4·63

Der Verlauf der Reaktion drückt sich durch folgende Gleichung aus:

Hydronaphtochinon + 2 Benzochinon = Naphtochinon + Hydrochinon + Benzochinon
(Hydrochinon + Benzochinon: gewöhnliches Chinhydron.)

Nach der obigen Gleichung mußte in der Eisessiglösung nach dem Auskristallisieren des gewöhnlichen Chinhydrons Naphtochinon zurückgeblieben sein. In der Tat schieden sich beim Verdünnen der Eisessigmutterlauge mit Wasser beträchtliche Mengen eines gelben Körpers aus, welcher als Naphtochinon erkannt wurde. Es erscheint dadurch bewiesen, daß wirklich der durch die Gleichung ausgedrückte Vorgang stattgefunden hatte.

Aus dieser Reaktion III folgt, daß die Anziehungskraft zwischen Hydrochinon und Benzochinon größer ist als zwischen

Hydrochinon und Naphtochinon. Das α-Hydronaphtochinon wirkt in dieser Reaktion wie ein Reduktionsmittel, indem es Benzochinon zum Chinhydron reduziert.

IV. Einwirkung von einem Molekül Benzochinon auf 2 Moleküle α-Hydronaphtochinon.

Es wurden 2 *g* Hydronaphtochinon in 10 cm^3 und 0·68 *g* Benzochinon in 5 cm^3 Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösungen vermischt. Dabei entstand eine tief dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher beim Abkühlen äußerst feine, tombakfarbige, metallisch glänzende Nadeln auskristallisierten. Diese stimmten in Farbe, Glanz und Gestalt mit dem zum Vergleich aus äquimolekularen Mengen Naphtochinon und Hydronaphtochinon hergestellten Naphtochinhydron überein. Dennoch ergab der Körper, nach einmaligem Umkristallisieren der Elementaranalyse unterworfen, zu niedrige Kohlenstoffzahlen (74·77 und 74·38 statt 75·44%). Der Fehler mußte durch ungenügende Reinigung verursacht sein und der Körper wurde deshalb nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die nächste Elementaranalyse ergab aber, daß auch diese Reinigung unzulänglich war.

Die Versuche, das Naphtochinhydron aus Wasser umzukristallisieren, führten auch nicht zu dem gewünschten Ziele. Es konnten dabei nur blauschwarze Flocken, nicht aber die Kristallnadeln des Naphtochinhydrons erhalten werden.

Erst bei der folgenden Methode gelang es, ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die tombakbraunen Kristallnadeln wurden auf dem Witt'schen Filterplättchen gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen, wobei das Naphtochinhydron ungelöst blieb, während das verunreinigende Hydrochinon in das Waschwasser ging. Das mit Wasser gewaschene Produkt wurde hierauf aus Eisessig einmal umkristallisiert und nach dem Trocknen im Vakuum über Ätzkalk der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0·1128 *g* Substanz gaben 0·3120 *g* Kohlensäure und 0·0448 *g* Wasser.
II. 0·1169 *g* Substanz gaben 0·3220 *g* Kohlensäure und 0·0484 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$
C	75·43	75·12	75·44
H	4·41	4·60	4·45

Der Verlauf der obigen Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

Benzochinon + 2 Hydronaphtochinon = Naphtochinon + Hydronaphtochinon (Naphtochinhydron) + Hydrochinon

Zufolge dieser Gleichung mußte in der Mutterlauge Hydrochinon nachweisbar sein, was sich auch bestätigte. Die Eisessigmutterlauge wurde eingedampft, wobei zuerst eine blauschwarze Kruste von Naphtochinhydron entstand, welche sich beim weiteren Eindampfen der Lösung mit weißen Kristallnadeln von Hydrochinon überzog. Der trockene Rückstand wurde mit Wasser übergossen, wobei sich das Hydrochinon löste, während das Naphtochinhydron zurückblieb. In der wässerigen Lösung wurde das Hydrochinon an seinen Reaktionen erkannt.

Betrachten wir in obiger Gleichung die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Körper, so sehen wir, daß das Naphtochinon Gelegenheit hat, entweder mit dem Hydronaphtochinon das Naphtochinhydron oder mit dem Hydrochinon das gemischte Chinhydron zu bilden. Daraus nun, daß der erstere Fall eintritt, kann der Schluß gezogen werden, daß die Affinität des Naphtochinons zum Hydronaphtochinon größer ist als die zum Hydrochinon. Es muß daher das Naphtochinhydron beständiger sein als das aus Naphtochinon und Hydrochinon bestehende gemischte Chinhydron, was auch in Wirklichkeit der Fall ist.

Das Benzochinon wirkt in dieser Reaktion wie ein Oxydationsmittel, welches Hydronaphtochinon zu Naphtochinhydron oxydiert.

In Kürze zusammengefaßt ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

I. α-Naphtochinon addiert Hydrochinon unter Bildung eines gemischten Chinhydrons.

II. Aus äquimolekularen Mengen von α-Hydronaphtochinon und Benzochinon entsteht zuerst Naphtochinon und Hydrochinon, welche beiden Körper sich wieder zum gemischten Chinhydron vereinigen.

III. Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Benzochinon auf 1 Molekül Hydronaphtochinon erhält man das gewöhnliche Chinhydron in schön kristallisierter Form und Naphtochinon bleibt in Lösung.

IV. Läßt man 2 Moleküle Hydronaphtochinon auf 1 Molekül Benzochinon einwirken, so entsteht Naphtochinhydron, während Hydrochinon in Lösung bleibt.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung, welche er mir während der Ausführung obiger Versuche zu teil werden ließ, an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen. Dem Herrn Prof. Dr. G. Vortmann danke ich dafür, daß er es mir ermöglichte, die Arbeit in seinem Laboratorium zu vollenden.

Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite.

I.

Die Kinetik der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung

von

Anton Skrabal.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1907.)

Historisches.

Die Hypohalogenite sind das erste Glied jener Kette von Zwischenprodukten, deren Bildung bei der Einwirkung von Halogen auf Alkali — eine Reaktion, welche mit Recht als Schulbeispiel für die Reaktionsstufenregel[1] angeführt wird — beobachtet werden kann. Das Studium des Verhaltens der Hypohalogenite bietet insofern ein erhebliches Interesse, als anzunehmen ist, daß dasselbe zu einem tieferen Verständnis und zu einer näheren Präzisierung des Stufengesetzes oder zur Kenntnis des sogenannten Reaktionsmechanismus führen muß. Um die Natur der Hypohalogenite[2] zu ergründen, erscheint die

---

[1] W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem., *22*, 306, (1897); W. Ostwald, Grundl. anorg. Chem. (Leipzig 1900), 215 und 227.

[2] Vergl. z. B. D. Vorländer, Ber. der Deutschen chem. Ges., *34*, 1635 (1901).

genaue Untersuchung der Reaktionen derselben am geeignetsten. Von letzteren ist der freiwillige Zerfall, welcher für alle im Sinne des Stufengesetzes entstehenden Produkte typisch ist, am charakteristischesten. Die bei den Hypohalogeniten am häufigsten zu beobachtende und der zeitlichen Untersuchung zugängliche Reaktion ist der Zerfall in die beiden äußeren Oxydationsstufen Halogenid und Halogenat nach der Gleichung

$$3\,XO' = 2\,X' + XO_3'.$$

Die ältesten Untersuchungen über die aus Chlor und alkalischen Stoffen entstehenden bleichenden Verbindungen rühren von Berthollet, Berzelius und Soubeiran her. Erst A. J. Balard[1] gelang es, die Identität der bleichenden Verbindungen mit den Salzen der von ihm aus Quecksilberoxyd und Chlor[2] zuerst dargestellten Säure, welche er unterchlorige Säure nannte, wahrscheinlich zu machen. Die Anschauungen Balard's, die zunächst nicht unwidersprochen blieben (Martens, Raab und Millon), erfuhren durch J. L. Gay-Lussac[3] eine Bestätigung. Gay-Lussac war es auch gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Salze der unterchlorigen Säure in Chlorate übergehen. Zur Bereitung des Bleichsalzes (Hypochlorit) aus Lauge und Chlor verfährt man nach Gay-Lussac derart, daß man Temperaturerhöhung vermeidet und den Sättigungspunkt

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

nicht ganz zu erreichen sucht. Zur Bereitung der chlorsauren Salze hat man — entgegen der bisherigen Anschauung von Berthollet, Robiquet und anderen, wonach bei größerer Verdünnung besonders Hypochlorit, bei größerer Konzentration, wo das chlorsaure Salz kristallisiert, vorzugsweise dieses entsteht[4] — nach Gay-Lussac *überschüssiges Chlor* anzu-

---

[1] Annal. de chim. et de phys., *57*, 225 (1834); Lieb. Annal., *14*, 167 und 298 (1835).

[2] Vergl. auch C. F. Schönbein, Ann. Pharm. Suppl. *2*, 220 (1862).

[3] Compt. rend., *14* (1842), 927 und Lieb. Ann., *43*, 153 (1842). Beide Arbeiten sind gleichlautend.

[4] L. Gmelin und K. Kraut, Handbuch I, 2, 368 (Heidelberg 1872).

wenden. Eine weitere Begünstigung erfährt die Chloratbildung in den Hypochloritlaugen durch den Einfluß einer höheren Temperatur. Gay-Lussac hat ferner gezeigt, daß die Bildung von Chlorat aus Chlorlaugen in der Wärme unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff vor sich geht und daß letztere mit dem Überschuß an Basis nahezu regelmäßig zunimmt. Außerdem wird der Sauerstoffverlust durch gewisse Stoffe wie Braunstein oder braunes Kupferoxyd gefördert.

Die günstigsten Bedingungen, welche zur Bildung der Chorate führen, faßt Gay-Lussac wie folgt zusammen: »Bei der Darstellung des chlorsauren Kalis muß man also verhindern, daß sich die Temperatur vor dem Punkt der Sättigung mit Chlor zu sehr erhöht; man muß die Auflösung schwach mit Chlor übersättigen und sich selbst überlassen oder bis 80 bis 100° erhitzen.«

Es ist äußerst bemerkenswert, daß Gay-Lussac gelegentlich der Untersuchung der Verbindungen des Chlors mit den Basen (1842) das Gesetz des stufenweisen Verlaufes der chemischen Reaktionen präzise ausgesprochen und dessen Allgemeingültigkeit — vielleicht als erster — dargetan hat. So sagt Gay-Lussac:[1] »Die allgemeine Regel ist folgende: Allemal, wo sich mit den nämlichen Elementen verschiedene, ungleich beständige Verbindungen bilden können, die aber alle unter den nämlichen gegebenen Umständen bestehen können, wird sich die weniger stabile zuerst erzeugen. Wenn die Bedingungen sich ändern und sie sich nicht mehr erhalten, so folgt ihr die unmittelbar beständigere Verbindung u. s. f., bis man zu einer sehr beständigen Verbindung gelangt . . .«[2]

---

[1] Lieb. Ann., *43*, 183 (1842).

[2] Weiters bemerkt Gay-Lussac: »Chlor und Kali bilden also chlorigsaures (nach der neueren Bezeichnung unterchlorigsaures) Salz und Chlorkalium in niederer Temperatur; das chlorigsaure Salz verwandelt sich in chlorsaures in höherer Temperatur, das chlorsaure in überchlorsaures und dieses endlich in Sauerstoff und Chlorkalium. Ebenso bilden Schwefel und Phosphor in Berührung mit einer alkalischen Base zuerst unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz und später schwefelsaures und phosphorsaures.« — Ein

Ein anderer Faktor, der den Zerfall der Hypochlorite und der unterchlorigen Säure herbeiführt, ist die Belichtung (Balard, Gay-Lussac, Grouvelle, Morin, Fordos, Gélis, Williamson u. a.). Auch dieser Zerfall ist von einer Sauerstoffentwicklung begleitet, welche nach A. Riche[1] um so größer ist, je mehr überschüssiges Kali in der Lösung sich vorfindet.

Die zufolge eines Chlorüberschusses stattfindende und von Gay-Lussac zuerst beobachtete Zersetzung der Hypochlorite wurde auch von G. Lunge[2] wahrgenommen. Letzterer macht darauf aufmerksam, daß die Umwandlung des Chlorkalkes nach

$$6\,CaOCl_2 = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$$

nur bei Gegenwart eines Überschusses von Chlor vollständig und ohne erhebliche Sauerstoffentwicklung vor sich geht, obwohl das neue Chlor gar nicht in der Reaktionsgleichung erscheint. G. Lunge und L. Landolt[3] möchten die entsprechende Reaktion als am wahrscheinlichsten folgendermaßen verlaufend auffassen:

$$Ca(OCl)_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = CaCl_2 + 4\,HClO$$
$$2\,Ca(OCl)_2 + 4\,HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Jene beiden Gleichungen geben als Bruttoreaktion den Vorgang:

$$3\,Ca(OCl)_2 = 2\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$$

Wesentlich anders wurde viel später die Wirkung des überschüssigen Chlors von F. Oettel[4] aufgefaßt, welcher, wahrscheinlich ohne die Arbeiten von Gay-Lussac und Lunge

---

anderer bedeutsamer Vorläufer des Stufensatzes findet sich, worauf C. Engler und J. Weißberg (Kritische Studien über Autoxydation [Braunschweig 1904], 1) aufmerksam machen, bei C. F. Schönbein, Journ. prakt. Chem., *55*, 9 (1852) und *105*, 228 (1868).

[1] Compt. rend., *65*, 580 (1867).

[2] G. Lunge, Soda-Industrie II (Braunschweig 1878), 890.

[3] Chem. Industrie, *8*, 337 (1885).

[4] Zeitschr. Elektrochem., *1*, 360 (1895).

zu kennen, die jedenfalls unrichtige Annahme traf, daß die Hypochlorite durch Chlor zu Chloraten oxydiert werden:

$$\left.\begin{array}{r} KClO + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = KClO_3 + 4\,HCl \\ 2\,(HCl + KClO = KCl + HClO) \\ 2\,(HCl + HClO = Cl_2 + H_2O) \end{array}\right\} +$$

$$\overline{3\,KClO = 2\,KCl + KClO_3}$$

Präzisiert man hingegen die von Lunge und Landolt gegebene Gleichung, so kann dieselbe, wenn man der Einfachheit halber vom Natriumhypochlorit ausgeht, in folgende Zwischenreaktionen zerlegt werden:

$$\left.\begin{array}{r} NaClO + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2\,HClO \\ NaClO + 2\,HClO = 2\,HCl + NaClO_3 \\ NaClO + HCl = HClO + NaCl \\ HClO + HCl = Cl_2 + H_2O \end{array}\right\} +$$

$$\overline{3\,NaClO = 2\,NaCl + NaClO_3}$$

Der mehr oder weniger vollständige Verlauf der ersten Reaktion, welcher bereits von Gay-Lussac[1] angenommen wurde, ergibt sich aus dem vor einiger Zeit von A. A. Jakowkin[2] untersuchten Chlorhydrolysegleichgewichte und dem schwachen Säurecharakter der unterchlorigen Säure,[3] aus welchem auch die dritte Reaktion hervorgeht. Der Verlauf der vierten Reaktion wurde schon vor Balard[4] festgestellt. Die die Bildung von Chlorat verursachende Reaktion wäre hernach

$$NaClO + 2\,HClO = 2\,HCl + NaClO_3,$$

beziehungsweise

$$ClO' + 2\,HClO = 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3',$$

---

[1] Vergl. L. Gmelin-K. Kraut, Handbuch I, *2*, 360 (Heidelberg 1872).

[2] Zeitschr. physik. Chem., *29*, 613 (1899).

[3] F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektrochem., *8*, 923 (1902); ferner J. Sand, Zeitschr. physik. Chem., *48*, 610 (1904).

[4] Lieb. Ann., *14*, 181 (1835).

oder die Wechselwirkung der freien (undissoziierten) unterchlorigen Säure und ihres Salzes (Anions).

Das Lunge-Landolt'sche Schema führt demnach auf eine Beobachtung zurück, welche schon 1834 von A. J. Balard[1] gemacht wurde: »Konzentrierte unterchlorige Säure verbindet sich mit starken Basen, seien sie fest oder aufgelöst, unter starker Erhitzung, welche, wenn sie zu heftig eintritt, das unterchlorigsaure Salz in chlorsaures Salz und Chlormetall zerfallen macht. Dies geschieht um so schneller, wenn die Säure im Überschuß vorhanden ist, während ein Überschuß an Base die Zersetzung verhindert Man muß daher (wenn Hypochlorite dargestellt werden sollen) die Säure zum Alkali gießen und das Gefäß nach jedem neuen Zusatz abkühlen«. »Findet bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregeln Zersetzung (Chloratbildung) statt, so entwickelt sich dabei, wenn die Basis im Überschuß war, Sauerstoffgas und wenn die Säure vorherrschte, neben jenem auch Chlorgas.«[2]

Im Jahre 1882 hatte Julius Thomsen[3] die Tatsache konstatiert, daß sowohl die Lösungen der unterchlorigen Säure als auch die mit einem Überschuß an Natronhydrat versetzten Hypochloritlösungen hinreichend beständig sind. »Dagegen zersetzen Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, wenn ein Überschuß der Säure zugegen ist, sich so schnell, daß man die Zersetzung von Stunde zu Stunde beobachten kann.«

Es hat so den Anschein, als ob die undissozierte unterchlorige Säure ihr eigenes Anion oxydieren würde. Letzteres würde hernach als Reduktionsmittel, die undissoziierte Säure als Oxydationsmittel fungieren. Die Annahme, daß, sobald

---

1 Lieb. Ann., *14*, 298 (1835).

2 Es ist sehr auffallend, wie häufig die Chloratbildung von einer Sauerstoff- oder Chlorentwicklung begleitet wird. Den späteren Darlegungen vorgreifend, sei gleich hier bemerkt, daß letztere Erscheinung nicht dafür spricht, daß die Bildung von Sauerstoff oder Chlor Nebenreaktionen sind, sondern daß es sich um verschiedene Wirkungen derselben Ursache zu handeln scheint.

3 J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen II, 123 (Leipzig 1882); ferner J. Thomsen, Journ. prakt. Chem., *59*, 244 (1899).

eine Säure als oxydierendes Agens tätig ist, von reaktionsmechanistischem Standpunkte deren undissoziierter Anteil als Oxydationsmittel aufzufassen ist, wurde später von verschiedenen Chemikern unter anderen bei der salpetrigen Säure,[1] Chlorsäure,[2] Salpetersäure,[3] Überchlorsäure[4] und Übermangansäure[5] getroffen.

Die quantitative Untersuchung der von Balard, Gay-Lussac, Lunge, Thomsen und Landolt festgestellten Reaktionen des Hypochlorites verdanken wir F. Foerster und seiner Schule.[6] Die zeitliche Verfolgung des Verlaufes der Chloratbildung ergab eine Reaktion erster Ordnung und die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der ersten Potenz der Konzentration von ClO' und der zweiten Potenz der Konzentration von $HClO$. Die Konzentrationen der Reaktionsgemische wurden derart gewählt, daß von einer Änderung der Dissoziationsverhältnisse während der Reaktion abgesehen werden konnte. Es erschien somit der Mechanismus der Chloratbildung durch die Gleichung

$$ClO' + 2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3'$$

festgelegt. Die Wirkung des freien Chlors in den Lösungen der Hypochlorite führte F. Foerster, ähnlich wie Gay-Lussac und Lunge und Landolt, auf die durch Chlorhydrolyse entstehende freie $HClO$ zurück.

Weniger leicht gelang F. Foerster die Deutung der Beschleunigung, welche die Chloratbildung (unter bestimmten Verhältnissen) durch Chloride erfährt. Diese Wirkung der Chlormetalle wurde bereits von Gay-Lussac[7]

---

[1] W. Biltz und W. Gahl, Zeitschr. Elektrochem., *11*, 409 (1905).

[2] E. Davidsohn, Zeitschr. angew. Chem., *18*, 1047 (1905).

[3] W. Ostwald, Grundl. anorg. Chem., 326 (Leipzig 1900).

[4] W. Ostwald, Grundl. anorg. Chem., 226 (Leipzig 1900).

[5] R. Ehrenfeld, Zeitschr. anorg. Chem., *33*, 117 (1903).

[6] F. Foerster und F. Jorre, Journ. prakt. Chem., *59*, 53 (1899); F. Foerster, Journ. prakt. Chem., *63*, 141 (1901); vergl. auch F. Foerster, Elektrochemie (Leipzig 1905), 347 ff. aus G. Bredig, Handbuch der angew. physik. Chem., Band 1.

[7] Lieb. Ann., *43*, 178, Fußnote* (1842).

und A. W. Williamson[1] beobachtet. Zunächst nahmen F. Foerster und F. Jorre[2] an, daß die unterchlorige Säure ebenso wie auf Hypochloritanion auch auf Chloranion oxydierend wirken könnte, für welchen Vorgang sie die Gleichungen

$$\left.\begin{array}{r} Cl' + 3\,HClO = 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' + ClO_3' \\ 3\,H' + 3\,Cl' + 3\,HClO = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 \end{array}\right\} +$$

$$\overline{Cl' + 6\,HClO = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + ClO_3'}$$

aufstellten. Die Auffassung des Vorganges in diesem Sinne wurde von Foerster[3] wieder aufgegeben, indem er annahm, daß es vielleicht nicht der Natur des Vorganges entspräche, wenn man versucht, ihn in Teilvorgänge aufzulösen.

Im Gegensatz zum Foerster'schen Schema wies W. v. Tiesenholt[4] darauf hin, daß die Wirkung der Chloride auf unterchlorige Säure auf das Gleichgewicht

$$NaCl + HClO \rightleftarrows NaOH + Cl_2$$

zurückzuführen sei, was von Foerster[5] zunächst in Abrede gestellt wurde. Später schlossen sich jedoch F. Foerster und E. Müller[6] der v. Tiesenholt'schen Meinung an, indem sie für die Reaktion

$$Cl' + 6\,HClO = 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + ClO_3'$$

das folgende Reaktionsschema annahmen:

$$\left.\begin{array}{r} Cl' + HClO \rightleftarrows Cl_2 + OH' \\ HClO + OH' \rightarrow ClO' + H_2O \\ ClO' + 2\,HClO \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' + ClO_3' \\ 2\,(H^{\cdot} + Cl' + HClO \rightarrow H_2O + Cl_2) \end{array}\right\} +$$

$$\overline{Cl' + 6\,HClO \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Cl_2 + 3\,ClO_3'}$$

---

1 Lieb. Ann., *54*, 141 (1845).

2 L. c. 85.

3 L. c. 162.

4 Journ. prakt. Chem., *63*, 30 (1901); vergl. ferner W. v. Tiesenholt, Journ. prakt. Chem., *65*, 512 (1902) und *73*, 301 (1906).

5 Journ. prakt. Chem., *63*, 165 (1901).

6 Zeitschr. Elektrochem., *8*, 921 (1902).

Foerster führt also alle die Chloratbildung veranlassenden Umstände (bestimmte Azidität, Chlorüberschuß in Hypohalogenitlösungen, Chlorion in den Lösungen der unterchlorigen Säure) auf den Verlauf der Reaktion

$$ClO' + 2HClO \rightarrow 2H^{\cdot} + 2Cl' + ClO_3'$$

zurück. H. Kretzschmar[1] und F. Foerster und K. Gyr[2] haben hernach versucht, die Gültigkeit des analogen Reaktionsschemas auch für den Zerfall der Hypobromite und für die entsprechende Reaktion der Hypojodite darzutun.

Über die Geschwindigkeit der Jodatbildung in alkalischer Lösung hat zuerst A. Schwicker[3] Messungen angestellt, welche eine Reaktion zweiter Ordnung erkennen ließen. Eine Anzahl von Versuchen über den Zerfall der Hypobromite und Hypochlorite in alkalischer Lösung liegen von J. Bhaduri,[4] C. Graebe[5] und H. Kretzschmar[6] vor. F. Foerster hielt es zunächst für sehr wahrscheinlich, daß auch unter diesen Verhältnissen die Halogenatbildung nach dem Schema $XO' + 2HXO \rightarrow 2HX + XO_3'$ vor sich geht.[7] Später mußten F. Foerster und E. Müller allerdings zugeben, daß in stark alkalischer Lösung die Reaktion der Hypohalogenite einstweilen nur durch die Gleichung $3XO' \rightarrow 2X' + XO_3'$ wiedergegeben werden könne.[8] Dieser Annahme schloß sich auch H. Kretzschmar an, nachdem er gefunden hatte, daß die Bromatbildung

---

[1] Zeitschr. Elektrochem., *10*, 789 (1904); vergl. auch H. Pauli, Zeitschr. Elektrochem., *3*, 474 (1897).

[2] Zeitschr. Elektrochem., *9*, 1 und 75 (1903); vergl. auch K. Gyr, Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien und über die Elektrolyse des Jodkaliums, Dissertation, Zürich 1902.

[3] Zeitschr. physik. Chem., *16*, 303 (1895). Bei Gegenwart überschüssigen Jodes hat Schwicker eine Reaktion dritter Ordnung gefunden. Aus diesen seinen Versuchen berechnet aber A. A. Noyes (Zeitschr. physik. Chem., *18*, 118 [1895]) eine Reaktion erster Ordnung.

[4] Zeitschr. anorg. Chem., *13*, 385 (1897).

[5] Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 2753 (1902).

[6] Zeitschr. Elektrochem., *10*, 789 (1904).

[7] Journ. prakt. Chem., *63*, 154 (1901).

[8] Zeitschr. Elektrochem., *8*, 923, Fußnote (1902).

mit zunehmender Alkalinität schließlich wieder eine Geschwindigkeitszunahme erfährt.[1]

Eine eingehende Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Hypojoditreaktion wurde erst von E. L. C. Forster[2] vorgenommen. Es ergab sich bei konstanten Konzentrationen von J' und OH' eine Reaktion zweiter Ordnung, die direkte Proportionalität der Geschwindigkeit mit der ersten Potenz von J' und die verkehrte Proportionalität mit der ersten Potenz der Konzentration von OH'. Forster ist darum der Ansicht, daß es notwendig sei, sowohl das Foerster'sche Schema $JO' + 2HJO \rightarrow 2HJ + JO_3'$ als auch die alte und von Schwicker adoptierte Gleichung $3KJO = 2KJ + KJO_3$ fallen zu lassen und durch eine Gleichung zu ersetzen, deren linksseitige Glieder $JO' + HJO + J'$ wären.

Die zweite Ordnung der Hypojoditreaktion wurde in jüngster Zeit durch E. Brunner[3] nach einer sehr originellen Methode neuerdings erwiesen. Letzterer nimmt auf Grund seiner Versuche an, daß die Hypojoditreaktion nach dem Schema

$$JO' + HJO = J' + HJO_2,$$

also unter primärer Bildung von Jodit, vor sich gehe. Dieser Mechanismus gibt freilich keine Rechenschaft von der Beschleunigung der Reaktion durch Jodion, weshalb E. Brunner glaubt, daß obige Gleichung nochmals zu zerlegen sei.

Überblickt man sämtliche für die Reaktionen der Hypohalogenite als wahrscheinlich gemachten Reaktionsschemata, so muß zugegeben werden, daß kein Schema die zahlreichen experimentell festgelegten Tatsachen, die bei den Reaktionen der Hypohalogenite, der unterhalogenigen Säuren und der Halogene beobachtet werden können, befriedigend zum Ausdruck bringt und daß für verschiedene Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionsmechanismen angenommen werden müssen, welche untereinander in keinerlei Zusammenhang stehen. Der Satz »natura non facit saltus« muß aber auch für

[1] Zeitschr. Elektrochem., *10,* 793 (1904).

[2] Journ. of Physic. Chem., *7,* 640 (1903).

[3] Zeitschr. physik. Chem., *56,* 321 (1906).

die Reaktionen und das Verhalten der Hypohalogenite zutreffend sein. Sämtliche bei den Reaktionen der Halogene und der Hypohalogenite zu beobachtenden Erscheinungen und Tatsachen einheitlich darzustellen und sie auf ein allgemein gültiges Reaktionsschema zurückzuführen, soll die Aufgabe dieser und der folgenden Abhandlungen sein.

Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium.

C. F. Schönbein[1] hat im Jahre 1861 nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Jod auf Alkalilaugen, ganz analog wie bei den Halogenen Chlor und Brom, zunächst Hypojodite gebildet werden. Daß sich ferner Hypojodite ähnlich den Hypochloriten und Hypobromiten bei der Einwirkung von Jod auf Kalk, Magnesia, Quecksilberoxyd und anderen Basenoxyden wenigstens vorübergehend bilden, wurde von anderen Forschern dargetan.[2] Die Darstellung der unterjodigen Säure in saurer Lösung ist zuerst E. Lenssen und J. Löwenthal[3] gelungen. Die Möglichkeit der vorübergehenden Bildung von unterjodiger Säure bei der Einwirkung von Jodsäure auf Jodwasserstoff wurde von C. Meinecke[4] ausgesprochen. Später wurde auf Grund eigener Versuche und der bereits vorhandenen kinetischen Untersuchungen[5] von mir[6] und fast gleichzeitig von

---

[1] Journ. prakt. Chem., *84*, 385 (1861).

[2] Koene, Pogg. Ann., *66*, 302 (1845); E. Lippmann, Compt. rend., *63*, 968 (1866); Ber. der Deutschen chem. Ges., *7*, 1773 (1874); Berthelot, Ber. der Deutschen chem. Ges., *10*, 900 (1877); Schwicker, Chem. Zeitung, *15*, 630 (1891); Seliwanow, Ber. der Deutschen chem. Ges., *26*, 985 (1893) und *27*, 1012 (1894); Lunge und Schoch, Ber. der Deutschen chem. Ges., *15*, 1883 (1882); van Deventer und van't Hoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, *7*, 35 (1888); Gay-Lussac nach Gmelin-Kraut's Handbuch II, *1*, 464 (1886); Taylor, Chem. News, *75*, 97 (1897); *76*, 17 und 27 (1897); Journ. Chem. Soc., *77*, 725 (1900); J. Walker und S. A. Kay, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, *21*, 236 (1896) nach Chem. Centralbl., I, 537 (1897); Péchard, Compt. rend., *128*, 1453 (1899); Orton und Blackman, Journ. Chem. Soc., *77*, 830 (1900).

[3] Journ. prakt. Chem., *86*, 216 (1862).

[4] Chem. Zeitung, *19*, 2 (1895).

[5] Literatur siehe bei W. Bray.

[6] Chem. Zeitung, *29*, 550 (1905).

W. Bray[1] gezeigt, daß ganz allgemein bei der Oxydation von Jodwasserstoff zu Jod und bei der Reduktion von Jod zu Jodion die primäre Bildung von unterjodiger Säure anzunehmen ist.

Daß das Verhalten der Hypojodite weit weniger bekannt ist als das der Hypochlorite und Hypobromite, ist darauf zurückzuführen, daß erstere außerordentlich rasch in Jodid und Jodat zerfallen. Den raschen Verlauf der Reaktion kann man nach dem Verschwinden der Farbe der aus Jod und Alkali entstehenden Laugen, welche zufolge des Hypojoditgehaltes grünlichgelb bis goldgelb gefärbt erscheinen, und nach der Abnahme des den Hypojoditen eigentümlichen Geruches nach Jodoform[2] beurteilen. Die Geschwindigkeit der Jodatbildung,

---

[1] Zeitschr. physik. Chem., *54*, 463 (1906). Ich will diese Gelegenheit benützen, um eine Notiz Bray's richtigzustellen. Herr Bray bemerkt in einer Fußnote auf Seite 497, daß »einige meiner Resultate nicht einwandfrei sind, weil ich nicht berücksichtigt habe, daß nach Mylius (Ber. der Deutschen chem. Ges., *20*, 688 [1887)] die Gegenwart von J' für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist«. Das ist nicht richtig. Daß ich die Arbeit von Mylius berücksichtigt habe, geht zunächst daraus hervor, daß ich dieselbe zitierte. Ferner habe ich gezeigt, daß eine Lösung von Jod, welche zufolge der eingetretenen Hydrolyse des Jodes mit Stärke keine Blaufärbung gibt, letztere erscheinen läßt, wenn durch Zusatz von Jodkalium, Thiosulfat oder von Salzen wie Natriumacetat und Natriumsulfat, welche die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung verringern, der Zerfall der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure bewirkt wird. Ich bemerkte hiezu wörtlich: »Hiemit ist die von Meinecke (Chem. Zeitung, *18*, 157 [1894]) festgestellte Wirkung der von ihm untersuchten Salze« — hieher gehört auch das von Mylius angeführte Jodkalium — »auf die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion erklärt und auf den Zerfall der unterjodigen Säure in Jod und Jodsäure zurückgeführt.« Ich glaube, damit nicht nur die Angaben von Mylius berücksichtigt, sondern auch gezeigt zu haben, warum Jodion für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist.

[2] Was den Geruch der Hypojodite nach Jodoform anbelangt, so haben es vor vielen Jahren G. Lunge und R. Schoch (Ber. der Deutschen chem. Ges., *15*, 1883 [1882]) dahingestellt sein lassen wollen, ob derselbe sowohl der unterjodigen Säure als dem Jodoform zukommt oder aus der ersteren durch Spuren von organischen Substanzen Jodoform gebildet wird oder nicht vielmehr das Jodoform nach unterjodiger Säure riecht, indem Spuren des ersteren sich unter Bildung von unterjodiger Säure zersetzen, was wohl nicht sehr wahrscheinlich, aber doch nicht undenkbar ist. Im Gegensatz hiezu habe ich an anderer Stelle (Chem. Zeitung, *29*, 550 [1905]) der Vermutung Raum gegeben, daß der Geruch nach Jodoform eine wesentliche Eigenschaft der unterjodigen Säure ist. Herr Prof. Lunge teilt mir nunmehr brieflich mit, daß er heute

welche in konzentrierten Lösungen sehr groß ist, läßt sich jedoch bei hinreichend verdünnten Lösungen bequem messen. Schon dieser Umstand allein spricht dafür, daß der Zerfall der Hypojodite in Jodid und Jodat eine Reaktion höherer als erster Ordnung sein muß, was durch die Messungen von A. Schwicker,[1] E. L. C. Forster[2] und Erich Brunner[3] bestätigt wurde.

Die folgenden Versuche wurden derart ausgeführt, daß die entsprechenden Mengen von Natronlauge und Jodjodkaliumlösung zunächst auf die Temperatur der Thermostaten gebracht und hierauf vermischt wurden. Zur Bestimmung des Hypojodits neben Jodat wurde — mit einigen Modifikationen[4] — nach der Methode von Penot[5] verfahren, indem eine Probe des Reaktionsgemisches mit einer gemessenen und überschüssigen Menge natriumbikarbonatalkalischer $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung versetzt, mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Kohlensäure neutral gemacht wurde. Der Überschuß an arseniger Säure wurde nach Zusatz von Stärke mit $^1/_{30}$ Normal-Jodjodkaliumlösung zurückgemessen. Mit Berücksichtigung der Versuche von W. A. Puckner[6] war es geboten, die Flüssigkeit vor dem Titrieren mit Jod zu verdünnen und mit Kohlensäure vollständig zu sättigen. Um letzteres zu erreichen, erwies es sich als das zweckmäßigste, einen raschen Strom von Kohlensäure mit Hilfe eines kapillar ausgezogenen Rohres einzuleiten.

---

meiner Ansicht nicht nur beistimmt, sondern auch ein neues Argument hinzufügen will, indem er darauf aufmerksam macht, daß Jodoform im kompakten Zustande wenig und jedenfalls ganz anders riecht wie jene kleinen Mengen Jodoform, die sich bei Operationen und aus den Verbänden in der feuchten Luft verbreiten und die sich im Zustande der unter Bildung von unterjodiger Säure vor sich gehenden Zersetzung befinden mögen.

[1] Zeitschr. physik. Chem., *16*, 303 (1895).

[2] Journ. of Physical Chem., *7*, 640 (1903).

[3] Zeitschr. physik. Chem., *56*, 321 (1906).

[4] Nach K. J. P. Orton und W. L. Blackman, Proc. Chem. Soc., *16*, 103 (1900).

[5] Bull. Soc. ind. de Mulhouse, 1852, Nr. 118, nach L. L. de Koninck, C. Meineke und A. Westphal, Mineralanalyse, II, 342 (1904).

[6] Separatabdr. v. d. 25. Jahresversammlung d. Amer. Pharm. Ges., 1 (1905) nach Chem. Cent., I, 1186 (1905).

Der Zeitpunkt der Absättigung konnte nur abgeschätzt werden[1] und um den dadurch möglichen Fehler zu kompensieren, wurde bei der Bestimmung des wechselseitigen Wirkungswertes von Arsenigsäure- und Jodlösung derart verfahren, daß erstere mit der gleichen Menge Natronlauge und Jodkalium versetzt und denselben Operationen unterworfen wurde.

Zur Feststellung der Reaktionsordnung wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten nach den »über ein Intervall integrierten Formeln« berechnet. Es muß für eine Reaktion erster Ordnung der Ausdruck

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2},$$

für eine solche zweiter Ordnung

$$k_2 = \frac{c_1 - c_2}{(t_2 - t_1)\, c_1 c_2}$$

und für eine Reaktion dritter Ordnung der Ausdruck

$$k_3 = \frac{1}{2\,(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^2} - \frac{1}{c_1^2} \right\}$$

konstante Werte liefern, wenn mit c_1 und c_2 je zwei aufeinander folgende Werte der variablen Konzentration c und mit t_1 und t_2 die zugehörigen Zeiten bezeichnet werden. Auf die Vorteile, welche diese Art der Berechnung der Koeffizienten gegenüber der sonst üblichen Berechnung nach den von Null an integrierten Formeln bietet, hat vor kurzem E. Brunner[2] hingewiesen.

---

[1] Das von S. Metzl (Zeitschr. anorg. Chem., *48*, 156 [1905]) angewandte Mittel — Versetzen mit einer Spur festen Phenolphtaleins und Einleiten von CO_2 bis zum Verschwinden der Rosafärbung — versagt bei konzentrierteren Laugen vollständig. Die Entfärbung tritt ein, obwohl die Reaktion der Lösung noch stark alkalisch ist. Verwendet man hingegen mehr Phenolphtalein, so tritt zwar die Entfärbung erst bei gehöriger Neutralisation ein, das zugesetzte Phenolphtalein verursacht aber einen Mehrverbrauch an Jod.

[2] Zeitschr. physik. Chem., *56*, 338 (1906). Ich will bemerken, daß ich bereits vor einigen Jahren auf die Zweckmäßigkeit der »Intervallformel« auf-

Die an der Spitze eines jeden Versuches angeführte Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bezieht sich auf Grammformelgewichte pro Liter der Lösung. Die Zeit t ist in Minuten und die Temperatur τ in Graden Celsius angegeben. Zur Zeit des Mischens war die Reaktionslösung jodometrisch $^1/_{100}$ normal. Zu den einzelnen Titrationen wurden dem Gemische 200 cm^3 entnommen und jede Probe wurde mit 20 cm^3 der $^1/_{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung fixiert. Die Konzentrationen c sind demnach in Kubikzentimetern $^1/_{80}$ Normal-Jodlösung pro 200 cm^3 des Reaktionsgemisches ausgedrückt.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Konzentration des Jodions und des Hydroxylions »konstant« gehalten, d. h. mindestens zehnmal[1] so groß gewählt als jene Konzentrationsänderungen, welche sich zufolge des Reaktionsverlaufes ergeben können. Im Sinne der Reaktionsgleichungen

$$\left.\begin{array}{r} 6\,NaOH + 3\,J_2 = 3\,NaJ + 3\,NaJO + 3\,H_2O \\ 3\,NaJO = 2\,NaJ + NaJO_3 \end{array}\right\} +$$

$$6\,NaOH + 3\,J_2 = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

mußten demnach auf 0·005 J_2 mindestens 0·1 NaOH und 0·0833 KJ in Verwendung kommen. Um den Einfluß der Jodionen und Hydroxylionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde bei den einzelnen Versuchen die Konzentration dieser »in konstantem Überschuß« gehaltenen Bestandteile des Reaktionsgemisches nach der Methode von Harcourt und Esson[2] variiert. Das während der Reaktion entstehende Jodat ist — wie Vorversuche gezeigt haben — ohne merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

---

merksam gemacht habe (Zeitschr. anorg. Chem., *42*, 32 [1904]). Ohne Anwendung dieser Formel hätten die Untersuchungen über die Permanganatreduktion (A. Skrabal und J. Preiss, Wiener Monatsh. Chem., *27*, 503 [1906]) kaum zu einem Resultate führen können.

[1] Vergl. W. Ostwald, Lehrbuch, II, *2*, 230, Leipzig, 1896.

[2] Journ. Chem. Soc., *20*, 460 (1867). Über diese und andere Methoden der chemischen Kinetik siehe bei W. C. Bray, Journ. of phys. Chem., *7*, 92 (1903) und ibid. *9*, 573 (1905).

Von einer Variierung der Konzentration des Jodations wurde daher Abstand genommen.

1. Versuch.

22. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$

$0\cdot005\,J_2 + 0\cdot5\,NaOH + 0\cdot4\,KJ$

t	c	cm [1]	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	50·45	—	—	—
2	38·95	44·33	56·2	2·93
5	28·30	33·20	46·2	3·22
9	20·65	24·18	34·2	3·27
17	13·25	16·54	24·1	3·38
36	7·10	9·70	14·3	3·44
84	3·35	4·88	6·8	3·28

Mittelwert für $10^3 k_2 = 3\cdot25$.

2. Versuch.

22. VII. 1906. $\tau = 17\cdot0$

$0\cdot005\,J_2 + 0\cdot5\,NaOH + 0\cdot2\,KJ$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	55·15	—	—	—
3	43·60	49·04	34·0	1·60
8	31·75	37·21	27·6	1·71
15	22·65	26·82	21·0	1·81
33	12·95	17·13	13·5	1·84
60	7·85	10·08	8·1	1·86
120	4·30	5·81	4·4	1·75

Mittelwert für $10^3 k_2 = 1\cdot76$.

[1] Auf die Bedeutung dieser Zahlenreihe wird später zurückgekommen werden.

3. Versuch.

20. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 25\, NaOH + 0 \cdot 1\, KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	54·00	—	—	—
7	33·35	42·44	29·9	1·64
18	20·05	25·86	20·1	1·81
33	12·85	16·05	12·9	1·86
59	7·95	10·11	8·0	1·85
113	4·45	5·95	4·7	1·83

Mittelwert für $10^3 k_2 = 1 \cdot 80$.

4. Versuch.

20. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 5\, NaOH + 0 \cdot 1\, KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	61·15	—	—	—
2	56·55	58·81	17·0	0·67
8	44·60	50·22	17·2	0·79
18	31·85	36·83	14·6	0·90
35	21·05	25·89	10·6	0·95
68	12·55	16·26	6·8	0·97
125	7·55	9·73	3·9	0·93

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 868$.

5. Versuch.

21. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 1\, NaOH + 0 \cdot 2\, KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	60·95	—	—	—
4	51·30	55·92	18·7	0·77
10	40·00	45·30	18·0	0·92
21	27·95	33·44	14·2	0·98
41	17·85	22·33	9·7	1·01
81	10·65	12·79	5·6	0·95
133	7·15	8·73	3·3	0·88

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 919$.

6. Versuch.

21. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005 J_2 + 1 NaOH + 0 \cdot 1 KJ.$

t	c	cm	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	62·35	—	—	—
6	52·70	57·32	12·2	0·490
13	44·20	48·26	12·7	0·521
64	19·70	29·51	6·9	0·552
106	13·55	16·34	3·9	0·548
168	9·40	11·28	2·6	0·526

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 527$.

Die Werte k_2 zeigen die geringsten Abweichungen vom Mittelwerte. Der Zerfall der Hypojodite in Jodid und Jodat bei konstanter Jodion- und Hydroxylionkonzentration ist also eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Werte von k_2 sind von der Wahl der Konzentrationseinheit, in unserem Falle vom Titer der angewandten $^1/_{30}$Normaljodlösung abhängig. Da letzterer während der drei Tage, während welcher die Versuche ausgeführt wurden, als genügend konstant angenommen werden darf, so sind die Versuche 1 bis 6 untereinander vergleichbar. Der Vergleich ergibt, daß die Geschwindigkeit der Jodatbildung der ersten Potenz der Jodionkonzentration direkt und der ersten Potenz der Konzentration der Hydroxylionen verkehrt proportional ist.

Es ist also

$$\frac{-dc}{dt} = k_2 [\mathrm{Na\,JO}]^2$$

$$= K \frac{[\mathrm{J'}]}{[\mathrm{OH'}]} [\mathrm{Na\,JO}]^2 \qquad (*)$$

oder

$$k_2 [\mathrm{OH'}] [\mathrm{J'}]^{-1} = K = \text{konstant.}$$

Nachstehende Übersicht zeigt, daß die Konstanz der K-Werte noch hinreichend ist. Während das Verhältnis [OH′] : [J′] auf den achtfachen Wert ansteigt, ändert sich der Wert von K bloß um das 1·3-fache.

Übersicht I.

Versuch	[OH′]	[J′]	$\frac{[OH']}{[J']}$	$10^3 k_2$	$10^3 K$	Cm für k_2 Maximum [1]
1	0·5	0·4	1·25	3·25	4·07	9·70
2	0·5	0·2	2·5	1·76	4·41	10·08
3	0·25	0·1	2·5	1·80	4·49	16·05
4	0·5	0·1	5·0	0·868	4·34	16·26
5	1·0	0·2	5·0	0·919	4·59	22·33
6	1·0	0·1	10·0	0·527	5·27	29·51

Dasselbe Resultat ergaben die Versuche von E. L. C. Forster.[2] Will man obige, nach der Intervallformel berechneten Koeffizienten mit denjenigen Forster's, die nach der von Anfang an integrierten Formel berechnet wurden, vergleichen, so ist zu berücksichtigen, daß erstere gegen Störungen und Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf weit empfindlicher sind.[3]

Betrachtet man die erhaltene kinetische Gleichung (*), so ist vor allem die Beschleunigung auffallend, welche die in alkalischer Lösung verlaufende Hypojoditreaktion durch Jodion erfährt. Diese Beschleunigung steht nicht im Einklange mit der von F. Foerster gegebenen Theorie und findet auch

[1] Auf die Zahlen dieser Kolumne wird später verwiesen werden.

[2] Journ. Physical Chem., 7, 646 (1903). Die Versuche mußten aber wiederholt werden in erster Linie mit Rücksicht darauf, daß Forster oft nur 30% des Reaktionsverlaufes beobachtete, während ich aus Gründen, die sich aus den weiteren Darlegungen ergeben werden, den Reaktionsverlauf zu einem weit größeren Bruchteil verfolgen mußte.

[3] Darin liegt, wie weiter unten gezeigt werden wird, der Hauptvorteil in der Anwendung der Intervallformel.

nach dem Reaktionsschema von E. Brunner keine Erklärung. Die Art der Wirkung der Jodide auf Jodlaugen wurde bereits von C. F. Schönbein[1] festgestellt. In einem Kapitel, welches die Überschrift »Über das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen« trägt, zeigt dieser klassische Beobachter, »daß schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluß auf das Verhalten des Jods gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht, daß ersteres innerhalb gewisser Grenzen gegen die Einwirkung des Alkalis geschützt wird«. »Ein aus 10 *g* Jodwasser und ebensoviel Kleister bestehendes Gemisch, welches durch vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt worden, bläut sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf das tiefste und entfärbt man nun das Gemisch abermals mittels Kalilösung, so ist hievon um so mehr notwendig, je größer die Menge des zugefügten Jodsalzes.« Im Sinne der modernen Nomenklatur handelt es sich also um das Gleichgewicht

$$JO' + J' \rightleftarrows J_2 + O''$$

oder mit Rücksicht darauf, daß die Hypojodite als Salze einer sehr schwachen Säure[2] auch in stark alkalischer Lösung weitgehend der Hydrolyse unterliegen, um das Gleichgewicht

$$HJO + J' \rightleftarrows J_2 + OH'$$ [3]

Die Menge des freien Jods in Laugen haben später E. Péchard[4] und vor kurzem C. M. van Deventer[5] zu messen versucht. Letzterer beurteilte den Gehalt der Jodlaugen an freiem Jod nach der Stärke der Färbung, die damit geschütteltes Chloroform annimmt.

---

[1] Journ. prakt. Chem., *84*, 393 (1861).

[2] Über die mutmaßliche Stärke der unterjodigen Säure siehe bei F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektrochem., *9*, 1 (1903).

[3] R. Luther und G. V. Sammet, Zeitschr. Elektrochem., *11*, 293 (1905).

[4] Compt. rend., *128*, 1453 (1899).

[5] Chem. Weekblad, *2*, 135 (1905) nach Chem. Cent., I, 990 (1905).

Wurde eine Probe der Reaktionslösungen der Versuche 1 bis 6 mit Stärkelösung versetzt, so ergab sich zunächst keine Blaufärbung. Wurde noch ein Kriställchen Jodkalium hinzugefügt und die Auflösung desselben ruhig abgewartet, so zeigte sich am Boden des Proberöhrchens deutliche Jodreaktion, welche beim Durchschütteln wieder verschwand.

Eine Probe, mit Chloroform geschüttelt, ergab keine Färbung des letzteren, ein Zeichen, daß die Konzentration des freien Jods in den angewandten Reaktionsgemischen eine sehr geringe ist. Wurde aber einige Zeit abgewartet, so färbte sich die Chloroformschicht deutlich rosa. Beim Durchschütteln der beiden Schichten verschwand die Jodfärbung alsbald, um beim Stehenlassen nach einiger Zeit wieder zu erscheinen, ein Spiel, das sich so lange wiederholen ließ, als noch merkliche Mengen von Hypojodit in der Lösung vorhanden waren.

Wurden zwei Proben, die in Bezug auf OH' gleich, in Bezug auf J' verschieden konzentriert waren, mit Chloroform stehen gelassen, so färbte sich die Chloroformschicht, welche unter der jodkaliumreicheren Lösung stand, nicht nur intensiver als die Chloroformschicht der anderen Probe, sondern auch die endgültige Entfärbung des Chloroforms, welche mit dem Verschwinden des Hypojodits parallel läuft, trat früher in der mit mehr Jodkalium versetzten Probe ein.

Die Bildung der Jodate aus Hypojoditen scheint nach all dem über Jod als Zwischenprodukt zu verlaufen.

Die Beschleunigung, welche die Hypojoditreaktion in alkalischer Lösung durch Jodion erfährt, ist ganz analog und von derselben Natur wie die Förderung der Chloratbildung in Lösungen der unterchlorigen Säure durch Chloride. Auch letztere Reaktion verläuft, wie W. v. Tiesenholt[1] schon vor einiger Zeit vermutete, über Chlor. Im Anschluß an die Besprechung des Gleichgewichtes

$$HClO + Cl' \rightleftarrows Cl_2 + OH'$$

---

[1] Journ. prakt. Chem. *63*, 30 (1901); ibid. *65*, 512 (1902); Journ. russ. phys.-chem. Ges., *37*, 834 (1906) nach Chem. Cent., I, 320 (1906); Journ. prakt. Chem., *73*, 301 (1906).

sagt v. Tiesenholt:[1] »In Wirklichkeit aber ist die Chlorentwicklung eine selbständige Reaktion, die gewöhnlich eine Oxydation der unterchlorigen Säure zu Chlorsäure oder Chlorat nach sich führen, unter speziellen Bedingungen aber auch selbständig vor sich gehen kann, ohne entsprechende Chloratbildung.«

In der alkalischen Lösung der Hypojodite kommt die Beschleunigung der Jodatbildung dadurch zu stande, daß das nach dem Gleichgewicht

$$HJO + J' \rightleftarrows J_2 + OH' \qquad (1)$$

gebildete Jod auf die im reichlichen Überschuß vorhandenen Hydroxylionen einwirken kann.

In der schwach sauren Lösung der unterchlorigen Säure kommt die Chloratbildung dadurch zu stande, daß die nach dem Gleichgewicht

$$HClO + Cl' \rightleftarrows Cl_2 + OH' \qquad (2)$$

sich bildenden Hydroxylionen auf das in hinreichendem Überschuß gleichzeitig entstehende Chlor reagieren können.

Die Sache läuft also in beiden Fällen auf folgende Frage hinaus: Wann reagieren Hydroxylionen auf freie Halogene unter Hypohalogenit- und wann unter Halogenatbildung? Die Antwort auf diese Frage habe ich an anderer Stelle[2] gegeben: Bei langsamen Reaktionen kann man stets die Bildung der beständigeren Endprodukte (Halogenid + Halogenat), bei rasch verlaufenden Vorgängen die Bildung der weniger beständigen (Halogenid + Hypohalogenit) beobachten.

Bei der Bildung der Jodate in den oben untersuchten Lösungen wird die langsame Reaktion dadurch möglich, daß die in reichlicher Menge vorhandenen Hydroxylionen auf die äußerst geringen Spuren des nach Gleichgewicht (1) sich bildenden Jodes einwirken können.

---

[1] Im Gegensatz zu der Foerster'schen Auffassung.

[2] Zeitschr. Elektrochem. *11*, 653 (1905).

Bei der Chloratbildung wird die langsame Reaktion dadurch bedingt, daß die nach Gleichgewicht (2) frei werdenden Hydroxylionen sich mit den in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen ins Gleichgewicht setzen. Die dadurch zu stande gekommene Verringerung der Azidität veranlaßt unter Einwirkung auf das gleichzeitig gebildete Chlor die langsame Bildung von Chlorat.

Die Einwirkung von Halogen auf Hydroxylion unter Bildung von Halogenat hinkt der raschen Bildung von Halogen und Hydroxylion nach Gleichgewicht (1) und (2) nach und darum konnte v. Tiesenholt in den mit Chlornatrium versetzten Lösungen der unterchlorigen Säure durch rasches Abdampfen oder noch besser durch Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid das nach Gleichgewicht (3) gebildete Chlor und Alkali quantitativ nachweisen. Aus dem gleichen Grunde gelingt der Nachweis des freien Jods in den stark alkalischen Jodjodkaliumlaugen.

Der Unterschied zwischen der Reaktion der Hypojodite und der der unterchlorigen Säure besteht bloß darin, daß das nach Gleichgewicht (1) sich bildende Jod in der stark alkalischen Lösung eine große Menge von Hydroxylionen vorfindet, um quantitativ im Sinne der Gleichung

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O$$

reagieren zu können. Das nach Gleichgewicht (2) aus unterchloriger Säure und Chlornatrium entstehende Chlor steht aber keinen hinreichenden Mengen Hydroxylion gegenüber und bleibt daher zum Teil unverändert in der Lösung zurück:

$$6\,[HClO + NaCl \rightleftarrows Cl_2 + NaOH] \quad \text{(sehr rasch)}$$

$$3\,Cl_2 + 6\,NaOH = 5\,NaCl + NaClO_3 + 3\,H_2O \quad \text{(langsam)}$$

Addiert man beide Gleichungen, so ergibt sich als Bruttowirkung die Reaktion

$$6\,HClO + NaCl = 3\,Cl_2 + NaClO_3 + 3\,H_2O$$

deren Verlauf von F. Foerster und F. Jorre[1] quantitativ festgestellt wurde.

Nach dem soeben Vorausgeschickten haben wir für die Hypojoditreaktion folgendes kinetisches Schema anzunehmen:

$$HJO + J' \rightleftarrows J_2 + OH' \qquad (I)$$

$$J_2 \rightarrow JO_3' \qquad (II)$$

Das Gleichgewicht (I) ist »linksseitig« oder praktisch ganz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung gelegen. Ferner herrscht nahezu Gleichgewicht in Bezug auf die Reaktion (I). Dann ist die zweite Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend und setzen wir vorläufig die Geschwindigkeit der ersten Potenz der Jodkonzentration proportional, so erhalten wir

$$\frac{-dc}{dt} = k\,[J_2].$$

Führen wir in die Gleichung den Wert für $[J_2]$ aus Gleichung [I]

$$[J_2] = k' \frac{[HJO]\,[J']}{[OH']}$$

ein, so ergibt sich die Geschwindigkeit zu

$$\frac{-dc}{dt} = k\,k' \frac{[HJO]\,[J']}{[OH']}$$

$$= K \frac{[HJO]\,[J']}{[OH']}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der experimentell gefundenen kinetischen Gleichung (*), wobei wir mit Rücksicht auf den äußerst schwachen Säurecharakter der unterjodigen Säure für [HJO] die gemessene Konzentration c setzen wollen, so finden wir Übereinstimmung bis auf die Potenz der Hypojoditkonzentration.

---

[1] Journ. prakt. Chem., *59*, 85 (1899). Vergl. ferner F. Foerster, ibid. *63*, 162 (1901) und F. Foerster und E. Müller, Zeitschr. Elektrochem., *8*, 921 (1902).

Um die Übereinstimmung zu einer vollkommenen zu machen, müssen wir annehmen, daß sich an dem Gleichgewicht I noch ein zweites Molekül HJO beteiligt. Das Reaktionsschema ist dann folgendermaßen zu formulieren:

$$2\,HJO + J' \rightleftarrows HJ_3O + OH' \qquad (I)$$

$$HJ_3O \rightarrow JO_3' \qquad (II)$$

Führen wir in die Gleichung

$$\frac{-dc}{dt} = k\,[HJ_3O]$$

den Wert für $[HJ_3O]$ aus Gleichgewicht (I) ein, so erhalten wir für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{-dc}{dt} = K\,\frac{[HJO]^2\,[J']}{[OH']} \qquad (**)$$

ein Ausdruck, der mit den experimentell festgelegten Tatsachen im Einklange steht.

Die vorübergehende Bildung eines Körpers von der Formel HJ_3O wurde dabei ad hoc angenommen. Das intermediäre Auftreten desselben Stoffes bei der umgekehrten Reaktion, bei der Einwirkung von HJO_3 auf HJ in Gegenwart von überschüssigem Jod, haben die kinetischen Versuche von S. Dushman[1] wahrscheinlich gemacht. Aus den Angaben von S. Dushman geht hervor, daß er geneigt ist, diesem Körper, von welchem er voraussetzt, daß er in HJO und J_2 zerfällt, hypothetische Natur zuzuschreiben. Ich will bemerken, daß die Existenz der Verbindung HJ_3O in gelöstem Zustande bereits im Jahre 1862 von E. Lenssen und J. Löwenthal[2] unzweifelhaft nachgewiesen wurde. Heute sind die schönen Versuche dieser beiden Forscher allerdings ganz in Vergessenheit geraten, ein Umstand, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß diese Versuche in den größeren

[1] Journ. Physical Chem., *8*, 453 (1904).

[2] Journ. prakt. Chem., *86*, 216 (1862).

Hand- und Lehrbüchern[1] keine hinreichende Würdigung erfahren haben, was mit Rücksicht auf die Verläßlichkeit jener beiden scharfen Beobachter kaum gerechtfertigt erscheint.

Zum Verständnis des Folgenden ist es notwendig, auf die Natur und die Eigenschaften des Körpers HJ_3O etwas näher einzugehen. Durch Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Jodkalium mit Permanganat und Entfernen des Überschusses an letzterem mit Oxalsäure unter Kühlen haben Lenssen und Löwenthal eine klare gelbe Flüssigkeit erhalten, welche den für unterjodige Säure charakteristischen Geruch nach Jodoform (Safran) zeigt und mit Stärke keine Blaufärbung gibt. Bei dem Schütteln der Lösung mit Benzol findet Zersetzung statt. Das dabei gebildete Jod kann mit Benzol extrahiert werden, während in der wässerigen Schicht Jodsäure zurückbleibt. Die Lösung verhält sich also genau so wie eine Lösung von unterjodiger Säure.[2] Zur Analyse wurde eine Probe mit Zinnchlorür titriert. Eine andere Probe der Lösung wurde mit Benzol extrahiert und im wässerigen Rückstand wurde die gebildete Jodsäure mit Hilfe von Zinnchlorür bestimmt. Das Analysenergebnis entsprach der Formel HJ_3O.

Direkte Titration:

$$5\,HJ_3O + 10\,Sn^{\cdot\cdot} + 5\,H^{\cdot} = 10\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 15\,J' + 5\,H_2O.$$

Ausschütteln mit Benzol:

$$5\,HJ_3O = 7\,J_2 + HJO_3 + 2\,H_2O.$$

Titration des wässerigen Rückstandes:

$$HJO_3 + 3\,Sn^{\cdot\cdot} + 5\,H^{\cdot} = 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + J' + 3\,H_2O.$$

Es muß sich also der Oxydationswert der ursprünglichen Lösung zu dem des nach dem Ausschütteln mit Benzol erhaltenen Rückstandes wie 10:3 verhalten. Lenssen und Löwenthal fanden das Verhältnis 10:3·36 und 10:2·83, im Mittel 10:3·09.

[1] Eine kurze Notiz findet man in Gmelin-Kraut's Handbuch, II, *2*, 289 (1872).

[2] Vergl. A. Skrabal, Chem. Zeitung, *29*, 550 (1905).

Es verhält sich der Körper HJ_3O wie eine lockere Verbindung von J_2 mit HJO. Nach den Versuchen von Lenssen und Löwenthal und nach denen von W. Bornemann[1] ergibt sich auch die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Verbindung $HJCl_2O$. Dann ist JCl als das Säurechlorid der unterjodigen Säure und JCl_3 als das Chlorid der Säure $HJCl_2O$ aufzufassen. Das Verhalten von JCl und JCl_3 gegen Wasser entspricht ganz dieser Auffassung. Damit steht auch die Tatsache im Einklange, daß der Dampf von JCl_3 nach $JCl + Cl_2$, während die Lösung von JCl_3 in $POCl_3$ nach G. Oddo[2] nach $JCl_2^{\cdot} + Cl'$ dissoziiert.

Die Verbindung HJ_3O[3] ist ganz analog dem Trijodwasserstoff HJ_3 und soll aus diesem Grunde als »untertrijodige Säure« und ihre Salze als »Hypotrijodite« bezeichnet werden.[4] Die Verbindung $HJCl_2O$, die unterdichlorjodige Säure, entspricht den gemischten Polyhalogenwasserstoffsäuren. Ebenso wie die Polyjodide aus J_2 und J', muß sich die untertrijodige Säure immer dann bilden, wenn neben HJO freies Jod zugegen ist.

Es zeigt sich hier eine ziemlich weitgehende Analogie der Halogene mit der Gruppe des Schwefels. Die Polyjodide entsprechen den Polysulfiden, die untertrijodige Säure der Thioschwefelsäure und den Polythionsäuren.[5]

---

[1] Lieb. Ann., *189*, 183 (1877).

[2] Gaz. chim. ital., *31*, II, 151 (1901).

[3] Lenssen und Löwenthal geben der Verbindung unter Zugrundelegung der Äquivalentgewichte die Anhydridformel J_3O. Nach der neueren Schreibweise wäre das Anhydrid J_6O das Jodsextantoxyd. Die Existenz dieses Oxydes in Lösung wird wahrscheinlich, wenn man mit R. Abegg und E. Abel (Zeitschr. Elektrochem., *10*, 725 [1904]) annimmt, daß die unterhalogenigen Säuren in ihren Lösungen vorwiegend als Anhydride vorhanden sind.

[4] Nach einem Vorschlag meiner Kollegen, der Herren L. Moser und O. Gamber.

[5] Ähnlich wie die Sulfite gegenüber Polysulfiden:

$$Na_2S_x + (x-1)\,Na_2SO_3 = Na_2S + (x-1)\,Na_2S_2O_3$$

verhalten sich die Hypojodite gegenüber Trijodiden:

$$NaJ_3 + NaJO \rightleftarrows NaJ + NaJ_3O.$$

Zufolge der Rechtsseitigkeit dieses Gleichgewichtes reagieren die in den Jodlaugen vorhandenen geringen Mengen freien Jodes bloß unter Bildung von

Unser Gleichgewicht (I) geht also in folgende Teilgleichgewichte über:

$$HJO + J' \rightleftarrows J_2 + OH'$$
$$J_2 + HJO \rightleftarrows HJ_3O$$

Zufolge der geringen Konzentration des Jodes und der großen Konzentration der unterjodigen Säure in den Jodlaugen wird das zweite Gleichgewicht rechtsseitig und läßt sich mit dem ersten Gleichgewicht vereinigen:

$$2\,HJO + J' \rightleftarrows HJ_3O + OH' \qquad (I)$$

Für unsere Zwecke ist es wesentlich, den Umstand im Auge zu behalten, daß die nach diesem Gleichgewicht sich bildende unterjodige Säure sich wie freies Jod verhält. Dasselbe gilt ja bekanntlich auch für die Polyjodide.

Von der Reaktion der Hypojodite in Gegenwart von überschüssigem Jod- und Hydroxylion, für welche die Differentialgleichung

$$\frac{-d\,[HJO]}{d\,t} = k\,[HJO]^2\,[J']\,[H^{\cdot}]$$

eine Reaktion vierter Ordnung anzeigt, wurde also festgestellt, daß sie einer Reaktion erster Ordnung gleichkommt und daß die gemessenen Exponenten den Koeffizienten einer der monomolekularen Reaktion vorausgehenden und zu einem Gleichgewicht führenden raschen Reaktion entsprechen.[1]

Indem gezeigt wurde, daß die Jodatbildung in den Hypojoditlaugen über Jod verläuft, wurde die Frage nach dem

---

Hypotrijodit, nicht aber unter Bildung von Trijodion. Dieses Verhalten geht sowohl aus dem gefundenen kinetischen Schema als auch aus der Farbe der Jodlaugen hervor.

Über neuere Arbeiten über die Anlagerungsfähigkeit von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren siehe bei D. Vorländer und M. Hayakawa, Ber. der Deutsch. chem. Ges., Berlin, *36*, 3528 (1903), A. Hantzsch und O. Denstorff, Lieb. Ann., *349*, 1 (1906) und R. Abegg und A. Hamburger, Zeitschr. anorg. Chem., *50*, 403 (1906).

[1] Dieses Resultat deckt sich mit der Vermutung von E. Brunner (Zeitschr. physik. Chem., *52*, 89 [1905]), bezüglich der in der letzten Zeit gefundenen quadri- und quinquimolekularen Reaktionen.

weiteren Schicksal, welches das intermediär gebildete Jod erfährt, ganz offen gelassen. Aus der kinetischen Gleichung geht bloß hervor, daß das Jod, beziehungsweise die untertrijodige Säure, nach einer Reaktion erster Ordnung unter Bildung von Jodat weiter reagiert.

Zunächst wäre die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß das zwischengebildete Jod etwa nach der Gleichung

$$3\,J_2 + 6\,OH' \rightarrow 5\,J' + JO'_3 + 3\,H_2O$$

direkt in Jodid und Jodat zerfällt. Abgesehen davon, daß in diesem Falle die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nicht erster Ordnung sein könnte und daß auch die Hydroxylionenkonzentration in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion keinen Platz gefunden hat, steht diese Annahme im Widerspruch mit allen bisherigen und auf zahlreiche Erfahrungen gestützten Ansichten über die Einwirkung von Hydroxylionen auf Halogene.

Hält man an letzteren fest, so muß die Annahme getroffen werden, daß bei der Einwirkung von Jod auf Hydroxylion — unter welchen Bedingungen dieselbe auch erfolgen mag — stets Hypojodit zunächst gebildet wird.[1] Mit der im vorhergehenden aufgedeckten Tatsache, daß die Jodatbildung über Jod verläuft, steht aber diese Annahme nicht im Einklange, sondern führt zu einem Nonsens. Sie würde das widersinnige Resultat ergeben, daß die Hypojodite zunächst unter Bildung von Jod reagieren und daß letzteres wieder zu Hypojodit wird, bevor es in Jodat übergeht.

Um diesen Widerspruch zu lösen, bleibt nur ein Ausweg übrig, nämlich der, daß man annimmt, daß sich zwar unterjodige Säure primär bildet, aber in einer außerordentlich unbeständigen Form. Letztere kann weder mit JO' noch mit HJO, noch mit J_2O identisch sein. Die unbeständige Form ist die der »unterjodigen Säure in statu nascendi«.

Sämtliche komplizierten und außerordentlich mannigfaltigen Erscheinungen, wie sie in der Einwirkung von Halo-

[1] Vergl. F. Foerster, Elektrochemie (Leipzig 1905), 351, aus G. Bredig, Handbuch der angew. physik. Chemie, Band 1.

genen auf Hydroxylion und in den Reaktionen der Hypohalogenite vorliegen, lassen sich ungezwungen und einheitlich erklären, wenn man die primäre Bildung einer unbeständigen Form der Hypohalogenite bei dem Zerfall der letzteren und bei deren Bildung aus Halogen und Hydroxylion annimmt und diesen unbeständigen Formen der Hypohalogenite den Charakter von Primäroxyden zuschreibt, wenn man voraussetzt, daß während des ganzen Verlaufes der möglichen Reaktionen nahezu Gleichgewicht besteht zwischen den Endprodukten und den unbeständigen Formen der Hypohalogenite, die Bildung der letzteren also geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese unbeständigen Formen der unterhalogenigen Säuren sind identisch mit den »Hypohalogeniten im Entstehungszustande« und den »Hypohalogeniten im Verschwindungszustande«.

Über die Frage nach der Natur der unbeständigen und primär sich bildenden Form der unterjodigen Säure können vorläufig nur hypothetische Annahmen hinweghelfen. Am zweckmäßigsten scheint mir jene Hypothese, welche sich aus folgenden Überlegungen ergeben mag.

Als sehr schwache Säure besitzt die unterjodige Säure amphotere Natur und kann demnach nicht nur nach

$$JOH \rightleftarrows JO' + H^{\cdot}$$

sondern auch nach

$$JOH \rightleftarrows J^{\cdot} + OH'$$

dissoziieren. Zufolge der großen negativen Elektroaffinität[1] der Halogene muß das Jodkation[2] $J^{\cdot}$ außerordentlich unbe-

---

[1] R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. anorg. Chemie, *20*, 453 (1899).

[2] Über Halogenkationen siehe: P. Walden, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *34*, 4201 (1901); W. A. Noyes und A. C. Lyon, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 460 (1901); J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 797 (1901); F. Foerster und K. Gyr, Zeitschr. Elektrochem., *9*, 1 (1903); P. Walden, Zeitschr. physik. Chem., *43*, 385 (1903); R. Abegg, Zeitschr. anorg. Chem., *39*, 339 (1904); G. N. Lewis P. und Wheeler, Zeitschr. physik. Chem., *56*, 179 (1906). Über den Basencharakter der unterjodigen Säure siehe C. Hartmann und V. Meyer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., *27*, 426 (1894).

ständigen Charakter besitzen. Es wird in größeren Konzentrationen nicht existieren können, ohne sich praktisch momentan mit den übrigen in den Lösungen vorhandenen Stoffen (Hydroxylion, Jodanion u. s. w.) ins Gleichgewicht zu setzen. Das sind aber die Eigenschaften, welche den Primäroxyden eigentümlich sind.

Nehmen wir die intermediäre Bildung von $J^{\cdot}$ bei der Einwirkung von Jod auf Lauge und bei der Zersetzung der Hypojodite an, so ergibt sich für die untersuchte Reaktion der unterjodigen Säure bei konstanter Hydroxylion- und Jodanionkonzentration das Reaktionsschema:

$$\left.\begin{array}{ll} HJO + H^{\cdot} \rightarrow J^{\cdot} + H_2O & (1) \\ J^{\cdot} + J' \rightarrow J_2 & (2) \\ HJO + J_2 \rightarrow HJ_3O & (3) \end{array}\right\} +$$

$$2\,HJO + J' + H^{\cdot} \rightleftarrows HJ_3O + H_2O \qquad (I)$$

$$HJ_3O \rightarrow HJO + J^{\cdot} + J' \qquad (4)$$

$$3\,J^{\cdot} + 6\,OH' \rightarrow 2\,J' + JO'_3 + 3\,H_2O \qquad (5)$$

Die Reaktionen (1) bis (3) führen zur Ausbildung des Gleichgewichtes (I). Letzteres kann, da das Produkt aus $[H^{\cdot}]$ und $[OH']$ konstant ist, auch durch das Gleichgewicht

$$2\,HJO + J' \rightleftarrows HJ_3O + OH'$$

ersetzt werden. Die Reaktion (4) ist geschwindigkeitsbestimmend und die Konzentration von $J^{\cdot}$ während des Reaktionsverlaufes nahezu gleich mit dem außerordentlich kleinen Wert, welchen $[J^{\cdot}]$ im Gleichgewichte mit den Endprodukten J' und JO'_3 annimmt. In dem Maße als HJ_3O nach Reaktion (4) verschwindet, verlaufen die Reaktionen (1) bis (3) so lange, bis das Gleichgewicht (I) wieder hergestellt ist. Da die Einstellung des letzteren verhältnismäßig rasch erfolgt, so reagiert das nach (1) entstehende $J^{\cdot}$ nicht unter Bildung der beständigen Endprodukte J' und JO'_3, sondern unter Bildung der weniger beständigen Zwischenstufen J_2, beziehungsweise HJ_3O. Von da ab verläuft die Reaktion nur mehr gehemmt.[1]

[1] Das Jon $J^{\cdot}$ spielt hier dieselbe Rolle wie das Manganiion bei der Reduktion des Kaliumpermanganats (Zeitschr. Elektrochem., *11*, 653 [1905]).

Obiges Reaktionsschema steht endlich im Einklang mit dem experimentellen Befunde, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion erster Ordnung und unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration ist.

Die Reaktion (5) kann auch einer Bruttogleichung entsprechen. Da ihr die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion vorausgeht, so kann aus den kinetischen Versuchen ein Schluß in Bezug auf den Mechanismus der Reaktion (5) nicht gezogen werden.[1]

Die bei den Versuchen (1) bis (6) verwendeten Lösungen wurden aus Jod und Lauge hergestellt. In diesen Reaktionsgemischen muß also zunächst die Reaktion zwischen J_2 und OH' vor sich gehen, welche nach unseren Betrachtungen nach folgendem Schema verlaufen wird:

$$J_2 \rightarrow J^{\cdot} + J' \quad (1)$$

$$J^{\cdot} + OH' \rightarrow JOH \quad (2)$$

$$3\,J^{\cdot} + 6\,OH' \rightarrow 2\,J' + JO'_3 + 3\,H_2O \quad (3)$$

Da die Einwirkung von Jod auf Hydroxylion, für welche der Vorgang (1) geschwindigkeitsbestimmend ist, nicht momentan erfolgt, so wird sich die Konzentration des freien Jodes beziehungsweise der untertrijodigen Säure allmählich jenem Werte nähern, welcher ihr nach Gleichgewicht (I) zukommt. Anfangs wird die Reaktion rasch vor sich gehen und das nach (1) zwischengebildete $J^{\cdot}$ verläuft nach (2) unter Bildung des weniger beständigen. Je verdünnter die Lösung in Bezug auf Jod wird und je langsamer hiemit der Vorgang (1) fortschreitet, desto mehr wird das zwischengebildete $J^{\cdot}$ nach Reaktion (3) weiterreagieren. Die Jodatbildung muß demnach in den aus Jod und Lauge hergestellten Lösungen[2] unter Anfangsbeschleunigung vor sich gehen. Letztere ist zunächst aus den Versuchen von E. L. C. Forster ersichtlich.

---

[1] E. Brunner (Zeitschr. physik. Chem., *56*, 321 [1906]), hat, gestützt auf die kinetischen Untersuchungen, die These aufgestellt, daß die Hypojodite zunächst unter Bildung von Jodit reagieren. Die Zwischenbildung der Jodite halte ich nicht für unwahrscheinlich, allein aus der Kinetik der Hypojodite geht sie nicht hervor.

[2] In den untersuchten Lösungen gibt die gemessene Konzentration c die Summe aus freiem Jod und Hypojodit an.

Noch deutlicher ergibt sich die Anfangsbeschleunigung aus den nach der Intervallformel berechneten k_2-Werten der Versuche (1) bis (6).

Bei den Versuchen (4) und (6), in welchen die Anfangskonzentration am größten war, d. h. bei welchen mit der Messung am frühesten eingesetzt wurde, ist die Anfangsbeschleunigung so groß, daß sie selbst in den Werten von k_1 zum Ausdrucke kommt.

Die Reaktion der Hypojodite bei Gegenwart geringer Mengen von Jodid.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die abgewogene Menge fein gepulverten Jodes in der entsprechenden Natronlauge unter Schütteln gelöst wurde. Während dieser Operation, welche einige Zeit erforderte, wurden ungefähr 50% des Hypojoditsauerstoffes in Jodatsauerstoff übergeführt, weshalb die Anfangskonzentrationen der folgenden Versuche kleiner sind als diejenigen der ersten sechs Versuche.

7. Versuch.

1. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$.

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 02\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	1·85	—	—
14	1·50	6·50	9·01

8. Versuch.

15. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$.

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 1\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	30·90	—	—
14	26·40	4·88	0·394
25	23·45	4·68	0·433
41	19·80	4·59	0·491
79	14·55	3·52	0·480
215	7·20	2·24	0·516

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 463$.

9. Versuch.

29. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 1\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	45·05	—	—
8	38·90	7·97	0·439
22	30·35	7·70	0·517
36	25·65	5·22	0·431
48	22·45	4·82	0·463
75	17·45	4·05	0·473
107	13·85	3·14	0·466
149	10·90	2·48	0·465
216	7·85	2·13	0·532

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 473$.

10. Versuch.

26. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 2\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	45·75	—	—
18	37·90	4·54	0·252
38	31·25	4·19	0·281
74	24·25	3·06	0·257
136	16·55	2·68	0·309
298	9·30	1·54	0·291
523	5·85	0·89	0·282

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 279$.

11. Versuch.

3. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 5\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	39·60	—	—
17	36·15	2·33	0·142
58	29·55	2·14	0·151
97	24·70	2·00	0·170
147	20·85	1·47	0·150
329	12·50	1·22	0·176
567	8·55	0·69	0·155

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 157$.

12. Versuch.

14. VI. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 0 \cdot 5\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	35·20	—	—
21	31·40	2·36	0·164
33	29·50	2·26	0·171
54	26·80	1·99	0·163
84	23·50	1·90	0·175
204	15·60	1·48	0·180

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0 \cdot 171$.

13. Versuch.

6. VII. 1906. $\tau = 17 \cdot 0$

$0 \cdot 005\, J_2 + 1\, NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	35·65	—	—
34	30·85	1·85	0·128

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
71	27·25	1·45	0·116
126	22·60	1·47	0·137
316	13·95	1·03	0·144
436	11·35	0·74	0·137
586	9·20	0·61	0·137

Mittelwert für $10^3 k = 0·133$.

14. Versuch.

17. VI. 1906. $\tau = 17·0$

$0·005 J_2 + 1 NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	28·70	—	—
36	24·45	1·93	0·17
93	20·35	1·40	0·15
346	10·95	1·06	0·17
572	7·70	0·68	0·17

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0·17$.

15. Versuch.

20. VI. 1906. $\tau = 17·0$;

$0·005 J_2 + 2 NaOH$.

t	c	$10^3 k_1$	$10^3 k_2$
0	27·75	—	—
133	20·95	0·92	0·088
292	16·10	0·72	0·090
419	13·70	0·55	0·086

Mittelwert für $10^3 k_2 = 0·088$.

Übersicht II.

Datum	Versuch	[OH']	$10^3 k_2$ gefunden	$10^3 k_2$ im Mittel	$10^3 k_2$ berechnet	$\frac{k_2 \text{ gefunden}}{k_2 \text{ berechnet}}$
1. VII.	7	—	9·01	—	—	—
15. VII.	8	0·1	0·463	0·47	0·33	1·4
29. VI.	9	0·1	0·473			
26. VI.	10	0·2	0·279	0·28	0·16	1·8
3. VII.	11	0·5	0·157	0·16	0·065	2·5
14. VI.	12	0·5	0·171			
6. VII.	13	1·0	0·133	0·15	0·033	4·6
17. VI.	14	1·0	0·170			
20. VI.	15	2·0	0·088	0·088	0·016	5·5

Die vorstehenden Versuche zeigen in Übereinstimmung mit denjenigen Schwicker's[1] die Konstanz der Werte für den Koeffizienten der zweiten Ordnung. Dennoch sprechen Umstände dafür, daß diese Konstanz nur eine mehr oder weniger zufällige und die gemessene Reaktion eine ungeordnete ist. So wurde im vorhergehenden Abschnitte gezeigt, daß die Jodatbildung durch Jodionen, welche hier als Reaktionsprodukt auftreten, eine Beschleunigung nach der ersten Potenz der Konzentration der letzteren erfährt. Daß die k_2-der obigen Versuche keine steigenden Werte zeigen, darf darauf zurückgeführt werden, daß die J'-Konzentration tatsächlich bloß von 0·00667 auf 0·00778 wächst, wenn die beobachtete Hypojoditkonzentration von $c = 30$ auf $c = 10$ fällt. Dagegen macht sich eine auffallend unregelmäßige Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration geltend. Wenn letztere von 0·1 auf 0·5 oder von 1·0 auf 2·0 steigt, so nimmt die Geschwindigkeit ab, und zwar ungefähr im umgekehrten Verhältnis der ersten Potenz der Konzentration der Hydroxylionen. In dem Intervall [OH'] = 0·5 bis [OH'] = 1·0 ist hingegen die Geschwindigkeit der Jodatbildung nahezu unab-

[1] Zeitschr. physik. Chem., *16,* 310 (1895).

hängig von der OH'-Konzentration. Die Versuche sind allerdings nicht streng untereinander vergleichbar, da dieselben zu verschiedenen Zeiten, also mit Jodlösungen von schwankendem Titer, von welch letzterem der Wert c und damit auch der von k_2 abhängig ist, ausgeführt wurden. Der Vergleich der fast gleichzeitig angestellten Versuche 11 und 13 einerseits und 12 und 14 andrerseits spricht aber für die Richtigkeit obiger Darlegungen. Die im vorhergehenden Abschnitt beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Hydroxylionenkonzentration trifft demnach unter den Bedingungen der Versuche 7 bis 15 nicht mehr zu.

Die Änderung des Reaktionsmechanismus, welche unter den neuen Verhältnissen Platz greift, ergibt sich ohneweiters aus unserem Reaktionsschema. Der im vorhergehenden Kapitel festgestellte Mechanismus ist an die Voraussetzung geknüpft, daß sich das Gleichgewicht

$$2HJO + J' \rightleftarrows HJ_3O + OH' \qquad (I)$$

während des ganzen Reaktionsverlaufes hinreichend rasch einstellt. Die gegen Ende der Reaktion abnehmenden Werte von k_2 der Versuche 1 bis 6 zeigen jedoch, daß letzteres für verdünnte Hypojoditlösungen nicht mehr zutrifft. Es wird dann in die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion

$$\frac{-dc}{dt} = k\,[HJ_3O]$$

für $[HJ_3O]$ ein Wert einzusetzen sein, welcher nicht gleich, sondern kleiner als jener Wert ist, welcher sich aus dem Gleichgewichte (I) ergibt. In den aus Jodjodkalium und Laugen hergestellten Hypojoditlösungen wird also die Einstellung des Gleichgewichtes (I) zunächst von rechts nach links (Anfangsbeschleunigung) und gegen Ende der Reaktion von links nach rechts (Endverzögerung) erfolgen und die Werte von k_2 müssen ein Maximum durchschreiten. Wie die Versuche 1 bis 6 und die Übersicht I zeigen, tritt das Geschwindigkeitsmaximum bei um so größerer Hypojoditkonzentration auf, je größer das Verhältnis $[OH']:[J']$ ist. Für $[OH']:[J'] = 10$ erscheint das

Maximum bereits bei $c_m = 29 \cdot 51$.[1] Die Versuche 11 bis 15, bei denen mit der Messung erst bei $c \doteq 30$ eingesetzt wurde und bei welchen der Wert von [OH'] : [J'] ein sehr großer ist, lassen die Anfangsbeschleunigung kaum mehr erkennen. Aber auch die bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes beobachtete Verringerung der Geschwindigkeit gegen Ende der Reaktion ist bei großen Werten des Verhältnisses [OH'] : [J] nicht mehr wahrzunehmen.

Die geringere Endgeschwindigkeit der Reaktionen der Versuche 1 bis 6 ist zunächst allein auf die Kleinheit von [HJO] zurückzuführen. Die Abweichungen der Reaktionen der Versuche 8 bis 15 von dem im vorhergehenden Abschnitte gefundenen Reaktionsschema sind aber in erster Linie dahin zu erklären, daß zufolge der Größe von [OH'] und der Kleinheit von [J'] die hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichtes

$$2HJO + J' \rightleftarrows HJ_3O + OH' \qquad (I)$$

unmöglich wird. Nehmen wir die mittlere Konzentration von [J'] zu 0·0072 an, so berechnen sich nach der kinetischen Gleichung (*) die Werte von k_2 für die Versuche 8 bis 15 nach der Formel

$$10^8 k_2 = \frac{10^3 K [J']}{[OH']}$$

$$= \frac{4 \cdot 53 \,.\, 0 \cdot 0072}{[OH']}\,.$$

Für $10^3 K$ wurde der Mittelwert der Übersicht I eingesetzt. Die gefundenen Werte k_2 weichen von den berechneten Werten k_2 (siehe Übersicht II) um so mehr ab, je größer das Verhältnis [OH'] : [J'] ist. Bei Versuch 8 ist der beobachtete Wert in erster

---

[1] Unter c_m ist die »mittlere Konzentration« (E. Brunner, l. c. pag. 339, Fußnote 3) zu verstehen, auf welche sich das beobachtete k_2-Maximum bezieht. Ungefähr dieselben Werte erhält man, wenn man das k_2-Maximum und das zugehörige c_m durch graphische Interpolation bestimmt.

Annäherung noch gleich dem berechneten Werte. Es verläuft also diese Reaktion noch wesentlich nach dem Mechanismus der Reaktionen 1 bis 6. Die größte Abweichung zeigt sich bei Versuch 15, bei welchem das Verhältnis [OH']: [J'] den größten Wert besitzt. Bei diesem Versuche muß die Reaktion der Jodatbildung wenigstens zu einem Teil nach einem anderen Schema erfolgen.

Die berechneten Werte k_2 nehmen mit wachsenden Werten des Verhältnisses [OH'] : [J'] rascher ab als die beobachteten. Während das Verhältnis [OH'] : [J'] von 14 auf 280 steigt, ändert sich der Quotient k_2 gefunden : k_2 berechnet von 1·4 auf 5·5. Es muß demnach in demselben Maße, als sich die Einstellung des Gleichgewichtes (I) zufolge der geringen Konzentration von HJO und J' und der großen Konzentration von OH' verzögert, die Jodatbildung nach einem anderen Reaktionsschema Platz greifen.

Der Mechanismus dieser neuen Reaktion wird wahrscheinlich durch das Schema

$$HJO \rightarrow J^{\cdot} \qquad (1)$$

$$J^{\cdot} \rightarrow J' + JO_3' \qquad (2)$$

dargestellt werden können. Reaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Der Vorgang, welcher mit steigenden Werten von [OH'] : [J'] an Tendenz gewinnt, dürfte also erster Ordnung sein. Je größer der Wert des Verhältnisses [OH'] : [J'] ist, bei um so größeren Konzentrationen von HJO wird die Jodatbildung nach dem neuen Schema einsetzen. Auf diese Art erklären sich die gegen das beobachtete Ende der Reaktionen 1 bis 6 abnehmenden k_2-Werte und die Konstanz der Koeffizienten der Versuche 8 bis 15. Je kleiner die Konzentration von HJO ist, desto kleiner kann das Verhältnis [OH'] : [J'] sein, welches hinreicht, um die Bildung von Jodat nach der monomolekularen Reaktion zu veranlassen. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Reaktion der Hypojodite mit fortschreitender Verarmung an Hypojodit in eine monomolekulare Reaktion über-

geht. Die von A. A. Noyes[1] auf Grund Schwicker'scher Messungen angestellten Berechnungen beweisen, daß der monomolekulare Verlauf im besten Falle bei Verdünnungen zu erwarten ist, welche praktisch nicht mehr zu verfolgen sind. Die analytischen Schwierigkeiten, die mit der Bestimmung noch kleinerer als der gemessenen Hypojoditmengen verbunden sind, machen es unmöglich, die Reaktion der Hypojodite nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Doch spricht das deutliche Ansteigen der Konstanten zweiter Ordnung der Versuche von E. Brunner,[2] welch letzterer dank seiner Methode den Reaktionsverlauf bis zu 99%, ein Bruchteil, zu welchem sich die Reaktion mit Hilfe analytischer Methoden nicht mehr gut verfolgen läßt, beobachten konnte, dafür, daß sich die Reaktion der Hypojodite mit der Verdünnung einer monomolekularen Reaktion nähert.[3]

---

[1] Zeitschr. physik. Chem., *18*, 118 (1895).

[2] L. c. 339.

[3] Angesichts der hier besprochenen Möglichkeit des allmählichen Überganges einer Reaktion höherer Ordnung in eine solche niederer Ordnung sei auf folgendes aufmerksam gemacht. Man führt häufig die Seltenheit hochmolekularer Reaktionen auf die überaus geringe Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens mehrerer Moleküle zurück (vergl. J. H. van't Hoff, Vorlesungen, 2. Auflage I, 197, Braunschweig 1901). Ich glaube nicht, daß das hypothetische Bild vom Zusammenstoß der Moleküle zu diesem Zwecke notwendig ist. Nach dem Grundsatze, daß jeder mögliche Vorgang auch tatsächlich stattfindet, darf angenommen werden, daß die Reaktion zunächst nach allen möglichen kinetischen Gleichungen und daher auch nach der hochmolekularen Bruttogleichung verläuft. Während aber der Umsatz nach der Gleichung höherer Ordnung mit der fortschreitenden Verdünnung der reagierenden Stoffe außerordentlich rasch abnimmt, nimmt verhältnismäßig der Umsatz nach der kinetischen Gleichung niederer Ordnung zu. Bei gehöriger Verdünnung wird der Vorgang vorwiegend nach der niederen Ordnung verlaufen müssen. Nachdem es sich wohl in der Mehrzahl der untersuchten Fälle um verdünnte Lösungen handelt, hat der Verlauf der Reaktion nach der kinetischen Gleichung niederer Ordnung die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

Schließlich haben obige Versuche dargetan, daß es nicht statthaft ist, aus der bei Gegenwart eines großen Überschusses eines Stoffes — welch letztere Bedingungen bekanntlich bei der kinetischen Methode nach Harcourt und Esson, der Methode der Isolierung (W. Ostwald) und der Methode der konstanten Geschwindigkeit (W. Bray) vorliegen — gefundenen kinetischen Gleichung ohne weiteres auf den Reaktionsmechanismus unter gewöhnlichen

Der Verlauf der Halogenatbildung über Halogen als Zwischenprodukt dürfte auch dann um so eher vor sich gehen, je größer die Konzentration der Halogene ist, welche sich nach Gleichung

$$HXO + X' \rightleftarrows X_2 + OH'$$

mit einer gegebenen Konzentration von Hydroxylionen im Gleichgewichte befindet. Je geringer diese Konzentration ist, desto mehr wird der Umsatz nach der direkten und monomolekularen Reaktion vorwalten. Jenes Gleichgewicht wird in der Reihenfolge: Jod, Brom, Chlor linksseitiger. Der Verlauf nach der ersten Ordnung ist daher bei der Hypochloritreaktion am ehesten zu erwarten. Die geringe Geschwindigkeit des Hypochloritzerfalls in stark alkalischer Lösung[1] bereitet der Untersuchung dieser Reaktion erhebliche Schwierigkeiten. Vom Brom, welches im folgenden untersucht werden soll, ist vorauszusehen, daß es nach seinem Verhalten in der Mitte steht.

Die Reaktion der Hypobromite.

Die Reaktion der Hypobromite in stark alkalischer Lösung ist in Bezug auf Geschwindigkeit und Art der Reaktionsprodukte — es verlaufen Bromatbildung und Sauerstoffentwicklung mehr oder weniger gleichzeitig — bereits von C. Graebe[2] und H. Kretzschmar[3] untersucht worden. Die Frage nach der Reaktionsordnung und dem Mechanismus der Bromatbildung aus alkalischen Hypobromitlösungen steht noch offen. Vergleicht man die Reaktion der Hypojodite mit der der Hypobromite, so findet man, daß letztere außerordentlich viel langsamer verläuft. Um zu meßbaren Geschwindigkeiten zu gelangen, war es notwendig, bei erhöhter Temperatur zu

---

Verhältnissen zu schließen. Unter ersteren Versuchsbedingungen wird eben der Verlauf nach einem bestimmten und häufig höher molekularen Vorgang, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen ganz in den Hintergrund treten kann, provoziert.

[1] J. Bhaduri, Zeitschr. anorg. Chem., *13*, 385 (1897); C. Graebe, Ber. deutsch. chem. Ges., *35*, 2753 (1902); vergl. auch die Nachschrift.

[2] L. c. 2756.

[3] Zeitschr. Elektrochem., *10*, 789 (1904).

arbeiten. Die Art der Ausführung der Versuche blieb sich aber sonst gleich.[1] Zufolge der Langsamkeit der Reaktion mußten die Untersuchungen über einige Tage ausgedehnt werden.

16. Versuch.

$$0\cdot5\,Br_2 + 2\,NaOH.$$

$$\tau = 54\cdot0.$$

Zur Gehaltsbestimmung wurden 5 cm^3 der Probelösung mit 50 cm^3 $^1/_{10}$ normaler As_2O_3-Lösung reduziert und der Überschuß an letzterer mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	45·70	—	—
252	35·15	45·2	2·61
247	28·20	38·7	2·84
—	26·40	—	—
313	20·95	32·0	3·15
339	17·30	24·5	2·97
—	16·20	—	—
266	14·25	20·9	3·18
289	12·65	17·9	3·07
—	11·60	—	—
600	9·60	13·7	2·99

Mittelwert für $10^5 k_2 = 2\cdot97$.

17. Versuch.

$$0\cdot5\,Br_2 + 2\,NaOH + 1\,NaBr.$$

$$\tau = 54\cdot0.$$

Ausführung wie bei Versuch 16.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	43·65	—	—
252	33·00	48·4	2·93

[1] Zu erwähnen wäre noch, daß Versuche, die Menge der Hypobromite aus dem gebildeten Bromat — nach der Reduktion von NaBrO durch NH_3 — zu bestimmen, versagten. Die Reaktion NaBrO + NH_3 verläuft nicht genügend rasch und liefert störende Nebenprodukte.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
247	26·25	40·0	3·15
—	24·45	—	—
313	19·40	32·1	3·40
339	15·95	25·1	3·29
—	14·90	—	—
266	13·10	21·0	3·47
289	11·60	18·3	3·42
—	10·60	—	—
600	8·80	13·5	3·21

Mittelwert für $10^5 k_2 = 3 \cdot 27$.

18. Versuch.

$0 \cdot 5 Br_2 + 2 NaOH + 5 NaBr$.

$\tau = 54 \cdot 0$.

Ausführung wie bei Versuch 16.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	37·30	—	–
252	26·40	59·8	4·39
247	20·30	46·2	4·61
—	18·75	—	—
313	14·75	33·3	4·62
339	12·05	25·9	4·57
–	11·15	—	—
266	9·85	20·2	4·45
289	8·65	19·5	4·87
—	7·95	—	—
600	6·55	14·0	4·48

Mittelwert für $10^5 k_2 = 4 \cdot 57$.

Auch hier zeigen die Koeffizienten der zweiten Ordnung die geringsten Abweichungen vom Mittelwerte. Doch ist zu berücksichtigen, daß die Konzentration der Hydroxylionen während des Verlaufes obiger drei Reaktionen nur annähernd

als konstant angenommen werden darf. Ferner zeigt auch die Hypobromitreaktion eine Beschleunigung durch Bromion. Dieselbe erfolgt aber nach einer geringeren als der ersten Potenz der Konzentration von Br'. Dieser Umstand spricht dafür, daß die Bromatbildung — analog der Jodatbildung bei großer OH'- und kleiner J'-Konzentration — zu einem Teil nach der direkten Reaktion, zu einem anderen Teil über Brom als Zwischenprodukt verläuft.

Die Einwirkung von Brom auf Alkali geht ebensowenig wie die Jod-Alkalireaktion momentan vor sich. Es war daher auch in Bromlaugen die Bromatbildung unter Anfangsbeschleunigung zu erwarten. Tatsächlich zeigen obige Versuche, daß der erste k_2-Wert stets am kleinsten ist. Noch langsamer als bei 54° verläuft die Einwirkung von Brom auf Alkali bei Zimmertemperatur. So zeigt eine $^1/_2$ oxydimetrisch-normale Bromlauge, welche mit der doppelten theoretischen Menge an NaOH bereitet wurde, erst nach wochenlangem Stehen den reinen, der unterbromigen Säure eigentümlichen Geruch nach Jasmin. Im frischbereiteten Zustande riecht dieselbe Bromlauge lackartig (Mischgeruch von HBrO und Br_2), worauf mich Herr Kollege P. Artmann aufmerksam machte. H. Pauli[1] hat die Beobachtung gemacht, daß verdünnte Hypobromitlösungen nach Jasmin, konzentrierte nach Terpentin riechen.

Das System

$$HBrO + Br' \rightleftarrows Br_2 + OH',$$

beziehungsweise

$$2\,HBrO + Br' \rightleftarrows HBr_3O + OH'$$ [2]

erfährt demnach mit abnehmender Hypobromitkonzentration nicht nur eine Verschiebung von rechts nach links, sondern auch die Einstellung des Gleichgewichtes erfährt eine Verzögerung. In demselben Maße als letzteres zutrifft, wird die Bromatbildung nicht mehr über Brom als Zwischenprodukt,

[1] Zeitschr. Elektrochem., *3*, 474 (1896).

[2] Aus Analogiegründen wird man auch hier die Bildung der untertribromigen Säure annehmen dürfen.

sondern nach der direkten Reaktion vor sich gehen. Es war darum die Hypobromitreaktion mit zunehmender Verdünnung zu untersuchen.

19. Versuch.

$0 \cdot 05 Br_2 + 0 \cdot 2 NaOH.$

$\tau = 54 \cdot 0.$

20 cm^3 der Probelösung mit 20 cm^3 $^1/_{10}$ normaler As_2O_3-Lösung reduziert und mit $^1/_{30}$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	41·13	—	—
1440	39·61	1·1	0·065

20. Versuch.

$0 \cdot 005 Br_2 + 0 \cdot 2 NaOH.$

$\tau = 54 \cdot 0.$

200 cm^3 der Probelösung mit 20 cm^3 $^1/_{10}$ normaler As_2O^3 reduziert und mit $^1/_{30}$ normaler Jodlösung titriert.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	42·85	—	—
1440	42·50	0·24	0·013

Die Bromatbildung ist nach obigen zwei Versuchen in gehörig verdünnten Lösungen zufolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht mehr gut meßbar. Wendet man zur Bestimmung der Reaktionsordnung n die van't Hoffsche »Methode bei veränderlichem Volumen«[1] an, so erhält man für

$$n = \frac{\log \left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log (c_1 : c_2)}$$

[1] J. H. van't Hoff und E. Cohen, Chem. Dynamik, Leipzig, 1896, p. 105.

nach dem Einsetzen der Zahlen der Versuche 19 und 20 den Wert:

$$n = \frac{\log\left(\frac{41\cdot13-39\cdot61}{1440} : \frac{4\cdot285-4\cdot250}{1440}\right)}{\log\frac{40\cdot37}{4\cdot268}}$$

$n = 1\cdot68.$

Die Ordnungszahl liegt also zwischen der der monomolekularen und bimolekularen Reaktionen. Doch ist zu bedenken, daß die beiden Versuche nicht streng untereinander vergleichbar sind, nachdem die Konzentrationen der Hydroxylionen und Bromionen, von welchen die Geschwindigkeit abhängig ist, in beiden Versuchen nicht als gleich angenommen werden dürfen. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf die durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit erwachsenden Schwierigkeiten wurde auf die verläßlichere[1] Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Formel von A. A. Noyes[2] verzichtet.

Die Bedingungen der Versuche 20 und 10 sind bis auf die Temperatur dieselben, so daß ein Vergleich der Geschwindigkeit der Jodatbildung mit der der Bromatbildung statthaft ist.

Setzen wir in die Gleichung

$$k_t = k_{t_0} \tau^{\frac{t-t_0}{10}}$$

die von E. L. C. Forster[3] gefundenen Werte:

$$431 = 43\cdot7\,\tau^{\frac{30\cdot3}{10}},$$

so ergibt sich der Temperaturkoeffizient τ der Hypojoditreaktion zu $2\cdot13$. Mit Hilfe des letzteren berechnet sich die Konstante zweiter Ordnung des Versuches 10 für die Temperatur 54° nach der Formel

$$k_{54} = 0\cdot000279 \times 2\cdot13^{\frac{54-17}{10}}$$

zu $10^5 k_{54} = 458$.

Für die Hypobromitreaktion beträgt der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung für 54° nach vor-

---

1 Vergl. R. Kremann, Monatshefte für Chemie, *27*, 607 (1906).

2 J. H. van't Hoff und E. Cohen, Chem. Dynamik, Leipzig 1896, p. 106; A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Chemie, *19*, 604 (1896).

3 Journ. Physic. Chem., *7*, 650 (1903).

stehendem Versuch $10^5 k_{54} = 0\cdot013$. Die Jodatbildung verläuft demnach ungefähr 30.000mal rascher als die Hypobromitreaktion und — wenn man die Angaben von H. Kretzschmar[1] heranzieht — dreimillionenmal rascher als die Reaktion der Chloratbildung.

Das System

$$HBrO + Br' \rightleftarrows Br_2 + OH'$$

kann sowohl durch Verkleinerung von [HBrO] als auch durch die Vergrößerung von [OH'] im Sinne von rechts nach links verschoben und dadurch der Verlauf der Bromatbildung nach der direkten und monomolekularen Reaktion begünstigt werden. Nachdem es zufolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit nicht gut möglich war, die Reaktionsordnung in verdünnten Hypobromitlaugen festzustellen, bleibt noch der Ausweg übrig, durch gleichzeitige Vergrößerung von [OH'] und Verringerung von [HBrO] die Bromatbildung nach der direkten Reaktion herbeizuführen. Die Reaktion des Versuches 19 verläuft merkwürdigerweise meßbar, wenn man, wie im folgenden, die Konzentration von NaOH auf das Zehnfache erhöht.

21. Versuch.

$$0\cdot05\,Br_2 + 2\,NaOH.$$

$$\tau = 54\cdot0.$$

20 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 20 cm^3 $^1/_{10}$ normaler As_2O_3 reduziert und mit $^1/_{30}$ normaler Jodlösung zurückgemessen.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	53·30	—	—
557	49·80	5·29	0·237
—	49·05	—	—
580	44·55	5·66	0·282
—	43·40	—	—
537	40·70	5·19	0·285
—	39·75	—	—
463	36·95	6·85	0·412
	Mittelwert:	5·75	0·304

[1] Zeitschr. Elektrochem., *10*, 798 (1904).

22. Versuch.

$0 \cdot 05 Br_2 + 2 NaOH + 2 NaBr.$

$\tau = 54 \cdot 0.$

Ausführung wie bei Versuch 21.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	52·40	—	—
538	49·25	5·00	0·227
—	48·40	—	—
557	44·75	6·11	0·303
—	42·85	—	—
580	39·40	6·28	0·352
—	38·30	—	—
537	35·40	6·37	0·398
—	34·85	—	—
463	32·15	7·56	0·521
	Mittelwert:	6·26	0·360

23. Versuch.

$0 \cdot 05 Br_2 + 2 NaOH + NaBr.$

$\tau = 54 \cdot 0.$

Ausführung wie bei Versuch 21.

Δt	c	$10^5 k_1$	$10^5 k_2$
—	48·75	—	—
538	45·35	5·83	0·286
—	44·55	—	—
557	40·75	6·95	0·376
—	38·85	—	—
580	35·50	6·75	0·419
—	34·45	—	—
537	31·80	6·47	0·451
—	30·95	—	—
463	29·35	5·00	0·380
	Mittelwert:	6·20	0·382

H. Kretzschmar[1] hat die Zunahme der Geschwindigkeit bei gehörig erhöhter Hydroxylionenkonzentration ebenfalls beobachtet. Er schließt, daß unter diesen Verhältnissen die Bromatbildung vielleicht nach der gewöhnlichen Gleichung

$$3\,BrO' = 2\,Br' + BrO_3',$$

also nach der dritten Ordnung verläuft. Das Gegenteil ist der Fall. Die Reaktion nähert sich einer monomolekularen. Zwar zeigen sowohl die k_1-Werte als auch die k_2-Werte — letztere mehr als die ersteren — ganz erhebliche Abweichungen vom Mittelwerte, doch ist zu berücksichtigen, daß unter obigen Bedingungen der Zerfall der Hypobromite bereits zu einem merklichen Betrage unter Sauerstoffentwicklung nach Gleichung

$$2\,BrO' = 2\,Br' + O_2$$

erfolgt, eine Reaktion, deren Geschwindigkeit außerordentlich leicht unkontrollierbaren katalytischen Einflüssen unterliegt. Was letztere Reaktion anbelangt, so dürfte sie ebenfalls über $Br^{\cdot}$ als Zwischenprodukt verlaufen, indem das Bromkation unter Abgabe positiver Ladungen an O'' oder OH' zu Br' reduziert wird. Es würde sich demnach um eine »Gabelung«[2] über das labile Zwischenprodukt $Br^{\cdot}$ handeln.

Daß die Bromatbildung in obigen Reaktionen tatsächlich vorwiegend nach

$$BrOH + H^{\cdot} \rightarrow Br^{\cdot} + H_2O$$
$$Br^{\cdot} \rightarrow Br' + BrO_3'$$

erfolgt, geht daraus hervor, daß die Geschwindigkeit, wie ein Vergleich der Versuche 22 und 23 ergibt, nunmehr unabhängig von der Bromidkonzentration ist.

Die experimentell festgestellte Beschleunigung der Bromatbildung bei gehörig großer Hydroxylionenkonzentration ergibt sich mit Notwendigkeit aus unserem Reaktionsschema. Solange noch die Reaktion

$$BrOH + H^{\cdot} \rightarrow Br^{\cdot} + H_2O$$

mit erheblicher Geschwindigkeit vor sich geht (großes [HBrO] und kleines [OH']), reagiert das zwischengebildete $Br^{\cdot}$ mit den

[1] Zeitschr. Elektrochem., *10*, 793 (1904).

[2] W. Bray, Zeitschr. physik. Chem., *54*, 464 (1906).

vorhandenen Bromanionen unter Bildung des weniger beständigen Produktes Br_2 und von da ab verläuft — wie weiter oben gezeigt wurde — die Bildung des beständigeren Endproduktes BrO_3' sehr gehemmt. In dem Maße, als die vorstehende geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zufolge der Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration verzögert wird, bilden sich die beständigen Endprodukte aus $Br^{\cdot}$ direkt. Es muß also innerhalb des Konzentrationsintervalls, in welchem der Wechsel des Reaktionsmechanismus stattfindet, die Geschwindigkeit der Halogenatbildung mit der Vergrößerung von [OH'] zunächst zunehmen. Der mit wachsendem [OH'] erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit der Bromatbildung bei den Versuchen 21 bis 23 entspricht die von der Konzentration der Hydroxylionen unabhängige Geschwindigkeit der Jodatbildung bei den Versuchen 11 bis 14.

Den überzeugendsten Beweis für die Richtigkeit der Annahme des allmählichen Überganges der bimolekularen Reaktion in eine monomolekulare liefert jedoch das Verhalten der Hypochlorite, bei welch letzteren zufolge der Linksseitigkeit des Gleichgewichtes

$$HClO + Cl' \rightleftarrows Cl_2 + OH'$$

die Chloratbildung nach dem monomolekularen Vorgang

$$HClO + H^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + H_2O$$
$$Cl^{\cdot} \rightarrow Cl' + ClO_3'$$

die größte Tendenz besitzt. Letztere ist so groß, daß bei gehöriger Verdünnung die Chloratbildung selbst in neutraler[1] Lösung nach der ersten Ordnung verläuft. Die Versuche von F. Foerster[2] zeigen, daß die Reaktion der Hypochlorite tatsächlich den Gesetzen der monomolekularen Reaktionen gehorcht.[3] Aus diesen Versuchen geht auch

[1] Diese Bezeichnung soll an Stelle des schleppenden Ausdruckes »schwach sauer, beziehungsweise schwach alkalisch« gewählt werden.

[2] Journ. prakt. Chem., N. F. *63*, 141 (1901).

[3] Die von Foerster berechneten Konstanten erster Ordnung beziehen sich auf die Konzentration von ClO' als variable Größe. Doch ist die Übereinstimmung der Koeffizienten erster Ordnung in allen Fällen, in denen es sich um einseitig verlaufende Reaktionen handelt, eine weit bessere, wenn man die Gesamthypochloritkonzentration als variable Größe der Berechnung

hervor, daß eine Abweichung von diesem normalen Verlaufe erst dann eintritt, wenn die Konzentration der Hypochlorite, die Azidität oder die Konzentration der Chlorionen eine erhebliche wird. Das sind aber die Bedingungen, unter welchen, wie im vorhergehenden an den Reaktionen der Hypobromite und Hypojodite gezeigt wurde, die Bildung der Halogenate über Halogen als Zwischenprodukt erfolgt.

Allgemeines über die Kinetik der Hypohalogenite.

Die Hypohalogenite treten als mehr oder weniger unbeständige Zwischenprodukte bei der Einwirkung der Halogene auf Hydroxylionen auf. Ist die Konzentration der letzteren erheblich, so hat man es mit der Reaktion der Herstellung der Halogenlaugen zu tun; ist die Hydroxylionenkonzentration nur gering, so spricht man von der Hydrolyse der Halogene.[1] Die stabilen Endprodukte dieser Reaktionen sind die Halogenide und Sauerstoff. Letztere werden bloß bei der Reaktion des Fluors glatt erreicht. Bei den übrigen Halogenen bilden sich eine Reihe von Zwischenprodukten, als: Hypohalogenite, Halogenate und zuweilen auch Perhalogenate. Die Stabilität dieser Zwischenstoffe nimmt in der angeführten Reihenfolge zu, so daß wir — wenn wir zunächst die Reaktion des Chlors im Auge behalten — folgende Reaktionsstufen unterscheiden müssen:

---

der Konstanten erster Ordnung zu Grunde legt. Ich verzichte jedoch auf eine dahin gerichtete Diskussion der Foerster'schen Arbeit, nachdem ich beabsichtige, in einer folgenden Abhandlung die Kinetik der Hypochlorite nach einer exakten Methode zu untersuchen und dann ohnehin Gelegenheit gegeben sein wird, auf den besagten Gegenstand zurückzukommen.

Die Geschwindigkeit der Chloratbildung und der Einfluß der Chlorionen auf letztere soll bei kleiner, aber konstanter Wasserstoffionen- beziehungsweise Hydroxylionenkonzentration geprüft werden, ähnlich wie dies S. Dushman [Journ. phys. chem., *8*, 453 (1904)] bei der Untersuchung der Jodsäure-Jodwasserstoffreaktion getan hat.

[1] Vergl. u. a.: A. A. Jakowkin, Zeitschr. phys. Chem., *29*, 613 (1899); J. Billitzer, Österr. Chem. Zeit., *9*, 308 (1906) und Chem. Zeit., *30*, II, 1131 (1906); F. Boericke, Zeitschr. Elektrotechn., *11*, 57 (1905).

$Cl_2 + OH'$ (1)
$Cl' + ClO'$ (2)
$Cl' + ClO_3'$ (3)
$Cl' + ClO_4'$ (4)
$Cl' + O_2$ (5).[1]

Von den möglichen Vorgängen verlaufen bloß die Reaktionen

(1) → (5) (2) → (5)
(1) → (4)[2] (2) → (4)[2]
(1) → (3) (2) → (3)
(1) → (2)

in wässeriger Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit. Die übrigen noch möglichen Reaktionen

(3) → (5) (4) → (5)
(3) → (4)

gehen zwar im Schmelzfluß, aber nicht mehr in wässeriger Lösung vor sich. Unter letzteren Bedingungen macht der Verlauf der Reaktion praktisch Halt, wenn die Reaktionsstufe des Chlorats erreicht ist. Je tiefer die Stufe liegt, desto geringer ist die Geschwindigkeit der möglichen Reaktionen. Die Reaktionen der hylotropen Form $Cl_2 + OH'$ verlaufen sehr rasch, die der Form (2) noch meßbar, die Zersetzung der Chlorate und noch mehr die der Perchlorate erfolgt unmeßbar langsam.

Eine andere Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man den Betrag der Geschwindigkeit $-\Delta c : \Delta t$ mit der Qualität der Reaktionsprodukte vergleicht. Bei langsamen Reaktionen besitzt die Bildung der beständigeren Produkte die größere Tendenz. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist, desto leichter wird die nächstliegende Reaktionsstufe erreicht und von da ab erfährt der weitere Verlauf der Reaktion unter Bildung der beständigeren

[1] Die Zwischenstufe $Cl' + ClO_2'$ ist nicht unwahrscheinlich, doch gehört letztere zum Unterschied von den übrigen nicht zu den faßbaren Zwischenstufen.

[2] Diese Reaktionen spielen möglicherweise bei der Elektrolyse der Alkalichloride und bei der Hydrolyse des Chlors eine Rolle. Vergl. z. B. F. Haber und S. Grinberg, Zeitschr. anorg. Chem., *16*, 198 (1898).

Reaktionsprodukte die oben erwähnte Hemmung.[1] So reagieren die Halogene auf Laugen, wie in den vorstehenden Kapiteln gezeigt wurde, nach der langsamen Reaktion unter Bildung von Halogenaten, nach der raschen Reaktion unter Bildung von Hypohalogeniten. Der Zerfall der letzteren verläuft gehemmt gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion Halogen-Hydroxylion. Ist die Geschwindigkeit zufolge starker Alkalinität gering, so zeigen die Hypobromite und Hypochlorite wenigstens zu einem Bruchteil die Bildung des beständigen Endproduktes Sauerstoff.[2] Bei raschem Verlauf bilden sich aber vorwiegend Halogenate. Die Reaktionen der letzteren verlaufen außerordentlich langsam gegenüber denjenigen der Hypohalogenite.

Alle diese experimentell festgestellten Erscheinungen ergeben sich mit Notwendigkeit aus der bereits getroffenen Annahme, daß die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite über Halogenkationen als Zwischenprodukt verlaufen und daß letztere Primäroxydcharakter[3] besitzen. Die Reaktionen der Hypohalogenite sollen im folgenden von diesem Gesichtspunkte aus übersichtlich besprochen werden.

---

[1] Vergl. A. Skrabal, Zeitschr. Elektrotechn., *11*, 655 (1905) und Österr. Chem. Zeitung, *10*, 16 (1907).

[2] Das Überspringen der Perchloratstufe spricht vielleicht dafür, daß den Perchloraten nur bei speziellen und bestimmten Versuchsanordnungen die Rolle einer Zwischenstufe zukommt. Die Bildung der Perchlorate im Schmelzfluß der Chlorate ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit der langsamen Reaktion $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$ durch die Temperaturerhöhung derart gesteigert wird, daß die Bildung der nächstliegenden Stufe $KClO_4$ im Sinne der soeben festgesetzten Gesetzmäßigkeit notwendig erfolgen muß. Damit steht im Einklange, daß die Perchloratbildung stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet ist. Der Bruchteil des unter Sauerstoffentwicklung reagierenden Chlorats ist, ähnlich wie bei der Reaktion der Hypochlorit- und Hypobromitlaugen, von der Gegenwart oder Abwesenheit katalytisch wirkender Stoffe abhängig. Die Sauerstoffentwicklung kann bei den Hypohalogeniten ganz besonders durch Kobaltoxyde (T. Fleitmann, Lieb. Ann., *134*, 64 [1865]), bei den Chloraten vorwiegend durch Manganoxyde (W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie [Leipzig 1900], p. 65) mit Umgehung der nächstliegenden Stufen katalytisch beschleunigt werden. Vergl. auch J. Scobai, Zeitschr. physik. Chem., *44*, 319 (1903).

[3] A. Skrabal, Zeitschr. Elektrochem., *11*, 653 (1905).

Die Einwirkung von Halogen auf Hydroxylion wird nach folgendem Schema erfolgen können:

$X_2 \rightarrow X' + X^{\cdot}$ (1) geschwindigkeitsbestimmend
$X^{\cdot} \rightarrow X' + XO'$ (2) momentan
$X^{\cdot} \rightarrow X' + XO_3'$ (3) momentan
$X^{\cdot} \rightarrow X' + O_2$ (4) momentan

Der Verlauf unter Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (4) ist in erster Linie und unter allen Bedingungen bei der Reaktion des Fluors zu beobachten. Der Sauerstoff kann zu einem Teil in Form von Ozon entweichen. Die positive Elektroaffinität des Fluors ist so außerordentlich gering, daß es zur Bildung von Fluorsauerstoffverbindungen nicht kommen kann.[1]

Bei den übrigen Halogenen reagiert das Zwischenprodukt $X^{\cdot}$ vorzugsweise unter Bildung der nächstliegenden Stufen nach (2) und (3). Soll die Bildung des Halogenats begünstigt werden, so darf der Vorgang nur langsam verlaufen, was sowohl durch die Verringerung der Konzentration von X_2 (siehe Abschnitt 2) als auch durch ein kleines [OH′] erzielt werden kann. In letzterem Falle verläuft die Reaktion nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewichte. Soll die Bildung von Halogenat aus X_2 und OH′ einseitig vor sich gehen, so muß die aktuelle Konzentration von OH′ klein, die potenzielle Konzentration aber groß gewählt werden, was etwa durch Einwirkenlassen von Halogen auf das Alkalisalz einer schwachen Säure erreicht werden kann. Es handelt sich dann um folgende miteinander verknüpfte Vorgänge:

$$6\,(A' + H_2O \rightleftarrows HA + OH')^{2}$$
$$3\,X_2 + 6OH' \rightarrow 5X' + XO_3' + 3H_2O.$$

---

[1] Doch kann die Förderung, welche die anodische Oxydation bei Gegenwart der Fluoriden erfährt (vergl. u. a. F. W. Skirrow, Zeit. anorg. Chem., *33*, 25 [1903]; E. Müller, Zeitschr. Elektrochem., *10*, 753 und 776 [1904]) von reaktionsmechanistischem Standpunkte auf die vorübergehende Bildung von $F^{\cdot}$ zurückgeführt werden. Auch die von P. Lebeau (Compt. rend., *143*, 425 [1906] und Ann. Chim. Phys., [*8*], *9*, 241 [1906]) untersuchten Reaktionen können in diesem Sinne gedeutet werden.

[2] Das Anion der schwachen Säure ist mit A′ bezeichnet. Der Einwirkung des Wassers geht dessen elektrolytische Dissoziation $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ voraus. Der Kürze halber wurde obige Darstellungsweise gewählt.

Auch hier wird dem Reaktionsverlauf mit der zunehmenden Azidität eine Grenze gesetzt, wenn nicht die gleichzeitig gebildete Säure HA weggeschafft wird. Letztere Bedingungen sind zufolge der Flüchtigkeit von CO_2 bei der Einwirkung von Halogen auf Alkalikarbonate und Bikarbonate gegeben:

$$\left.\begin{array}{l} 3\,(CO_3'' + H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2OH') \\ 3X_2 + 6OH' \rightarrow 5X' + XO_3' + 3H_2O \end{array}\right\} +$$

$$3CO_3'' + 3X_2 \rightarrow 3CO_2 + 5X' + XO_3'.$$

Auf diesem Prinzipe fußt die Darstellung der Chlorate aus Chlor und Alkalikarbonaten.[1]

Wesentlich ökonomischer erfolgt die Halogenatbildung, wenn man als Alkalisalz einer schwachen Säure das Alkalisalz der unterhalogenigen Säure verwendet. Zunächst verlaufen die beiden Vorgänge

$$\begin{array}{l} 6\,(XO' + H_2O \rightleftarrows HXO + OH') \\ 3X_2 + 6OH' \rightarrow 5X' + XO_3' + 3H_2O. \end{array}$$

Die nach dem ersten Gleichgewicht entstehende unterhalogenige Säure wirkt auf die in der Lösung vorhandenen Halogenanionen im Sinne des Gleichgewichtes

$$6\,(HXO + X' \rightleftarrows X_2 + OH'),$$

so daß der Vorgang

$$3X_2 + 6OH' \rightarrow 5X' + XO_3' + 3H_2O$$

neuerdings möglich wird. Addieren wir die vier Gleichungen, so erhalten wir als Bruttowirkung die Reaktion

$$3XO' \rightarrow 2X' + XO_3'.$$

Ein geringer Überschuß an Halogen in der »neutralen« Lösung der Hypohalogenite läßt also die miteinander verknüpften Reaktionen

[1] J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, deutsch von F. Wöhler, 5. Auflage I, 570 (1843) und III, 139 (1845).

$$\left.\begin{array}{l} 3\,(XO'+H_2O \rightleftarrows HXO+OH') \\ 3\,(HXO+X' \rightleftarrows X_2+OH') \\ 3X_2+6OH' \rightarrow 5X'+XO_3'+3H_2O \end{array}\right\}+$$
$$3XO' \rightarrow 2X'+XO_3'$$

so lange verlaufen, bis sämtliches Hypohalogenit in Halogenat übergeführt ist.[1] Das sind aber die bereits von J. L. Gay-Lussac[2] festgelegten und für die Bildung von Chlorat als günstig erkannten Bedingungen: Zur Herstellung von Chloraten leitet man in die Alkalilauge etwas mehr Chlor, als der Reaktionsgleichung $Cl_2 + 2\,NaOH = NaCl + NaClO + + H_2O$ entspricht.

Diese Erscheinungen sind alle darauf zurückzuführen, daß die Konzentration des instabilen Zwischenproduktes $X^{\cdot}$ während des Verlaufes der möglichen Reaktionen einen nur um sehr weniges größeren Wert besitzt als im Falle des Gleichgewichtes mit den jeweiligen Reaktionsprodukten. Ist die Geschwindigkeit groß, d. h. ist die laufende Konzentration von $X^{\cdot}$ erheblich, so muß die zunächst liegende und weniger beständige Reaktionsstufe gebildet werden. Bei kleiner Geschwindigkeit erfolgt der Vorgang unter Bildung der beständigeren hylotropen Form.

Was die Reaktion der Hypohalogenite anbelangt, so kann dieselbe zunächst nach dem

Schema I

$$\left.\begin{array}{ll} HXO \rightarrow X^{\cdot}+OH' & (1) \\ X^{\cdot}+X' \rightarrow X_2 & (2) \end{array}\right\}+ \left.\begin{array}{l} \text{geschwbst.} \\ \text{momentan} \end{array}\right\}\ \text{momentan}$$
$$HXO+X' \rightleftarrows X_2+OH' \quad (I)^{3}$$

$$\left.\begin{array}{ll} X_2 \rightarrow X^{\cdot}+X' & (3) \\ X^{\cdot} \rightarrow X'+XO_3' & (4) \end{array}\right\}+ \left.\begin{array}{l} \text{geschwbst.} \\ \text{momentan} \end{array}\right\}\ \text{meßbar}$$
$$X_2 \rightarrow X'+XO_3' \quad (II)$$

---

[1] Neben diesem über Halogen als Zwischenprodukt verlaufenden Vorgang kann — namentlich unter bestimmten Bedingungen — die Halogenatbildung auch nach dem direkten Vorgang (Schema II der folgenden Seite) vor sich gehen.

[2] Ann. Chem., *43,* 153 (1842); Compt. rend., *14,* 927 (1842).

[3] Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier bemerkt, daß während des Reaktionsverlaufes Gleichgewicht in Bezug auf (I), nicht aber in Bezug auf die

vor sich gehen. Bei gehörigen Konzentrationen verläuft die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (1) derart rasch, daß die Stufe $X_2 + OH'$ zunächst erreicht werden muß. Letztere ist gegenüber der Ausgangsstufe $HXO + X'$ instabil und kann darum nur nach einem Gleichgewichte (I) entstehen. Ein weiterer Zerfall des Hypohalogenits ist erst möglich, wenn das freie Halogen unter Bildung von Halogenat weiter zerfällt. Durch die Zwischenbildung des Halogens nach (I) wird die Geschwindigkeit der Halogenatbildung, welche unter obigen Bedingungen sehr rasch erfolgen müßte, gewissermaßen abgebremst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach (3) der Konzentration des freien Halogens proportional.

In dem Maße, als aus irgend einem Grunde die hinreichend rasche Einstellung des Gleichgewichtes (I) unmöglich wird, verläuft die Halogenatbildung nach dem direkten

Schema II[1]

$$\left.\begin{array}{rl} HXO \rightarrow X^{\cdot} + OH' & (1) \\ X^{\cdot} \rightarrow X' + XO_3' & (2) \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} \text{geschwbst.} \\ \text{momentan} \end{array}\right\} \text{meßbar.}$$

$$HXO \rightarrow X' + XO_3' \quad (I).$$

Mit dem allmählichen Übergang des Mechanismus I in den Mechanismus II erfährt die Geschwindigkeit der Halogenatbildung zunächst eine Beschleunigung.

Bei sehr geringer Geschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (1) wird die laufende Konzentration von $X^{\cdot}$ so gering, daß der Vorgang nur mehr unter Bildung der beständigen Endprodukte nach

---

Reaktion (1) und (2) besteht. Die Zwischenbildung von HX_3O wurde mit Rücksicht auf die Vereinfachung des Reaktionsschemas nicht zum Ausdruck gebracht. Dieser Umstand ändert nichts am Reaktionsbild, wohl aber ist die Zwischenbildung der Hypotrihalogenite von Einfluß auf die Reaktionsordnung.

[1] Dieses Schema entspricht der Foerster'schen Gleichung $XO' + 2HXO \rightarrow 2H^{\cdot} + 2X' + XO_3'$. Da die unterhalogenige Säure in stark alkalischer Lösung vorwiegend als XO', in stark saurer Lösung als HXO vorhanden ist, muß die Gleichgewichtskonzentration von $X^{\cdot}$ oder die Tendenz der Nachbildung des Halogenkations ein Maximum sein, wenn neben XO' die undissoziierte Säure HXO zugegen ist. Unter diesen Bedingungen erfolgt nach Balard die Halogenatbildung am raschesten.

Schema III

$$\left.\begin{array}{ll} HXO + H^{\cdot} \rightarrow X^{\cdot} & (1) \\ X^{\cdot} \rightarrow X' + O_2 & (2) \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} \text{geschwbst.} \\ \text{momentan} \end{array}\right\} \text{meßbar}$$

$$HXO \rightarrow X' + O_2 \quad (I)$$

erfolgen kann.

Die Tendenz der Halogenatbildung nach Schema I nimmt mit der Rechtsseitigkeit des Gleichgewichtes

$$HXO + X' \rightleftarrows X_2 + OH'$$

— also in der Folge: Chlor, Brom, Jod — zu. Während die Jodatbildung bei gehöriger J'-Konzentration selbst in stark alkalischen und sehr verdünnten Hypojoditlösungen ausschließlich nach I erfolgt, geht die Chloratbildung über Chlor erst in sauren, konzentrierteren und an Chlorion reichen Hypochloritlösungen vor sich. Die Versuche von J. Billitzer[1] haben dargetan, daß in saurer Lösung nicht nur die Chloratbildung, sondern auch die Bildung von Sauerstoff und Perchlorat über Chlor verläuft.

Die negative Elektroaffinität nimmt in der Reihenfolge: Jod, Brom, Chlor zu,[2] und dementsprechend muß die positive Elektroaffinität dieser Elemente in derselben Reihenfolge abnehmen. Die Geschwindigkeit der Hypojoditreaktion ist eine außerordentlich große, während die Hypochloritreaktion in alkalischen Lösungen nahezu unmeßbar langsam erfolgt. Mit mittlerer Geschwindigkeit reagieren die Hypobromite. Die Geschwindigkeit des Hypohalogenitzerfalles wächst in demselben Maße, als die Tendenz der Halogene und der Hypohalogenite, Halogenkationen zu bilden, zunimmt.

Die Beschleunigung, welche die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite durch Belichtung erfahren, ist wahrscheinlich ebenfalls auf die mit der Belichtung zunehmende

---

[1] J. Billitzer, Österr. Chem. Zeit., *9*, 308 (1906) und Chem. Zeit., *30*, II, 1131 (1906).

[2] Vergl. R. Abegg, Zeitschr. anorg. Chem., *39*, 367 (1904).

Tendenz der Halogenkationenbildung zurückzuführen. Mit der Verschiebung der Dunkelgleichgewichte

$$X_2 \rightleftarrows X^{\cdot} + X'$$
$$\mathrm{H}X\mathrm{O} \rightleftarrows X^{\cdot} + \mathrm{OH}'$$

zu Gunsten der Halogenkationen oder mit der größeren Nachbildungsgeschwindigkeit der letzteren bei der Belichtung müssen auch die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite eine Beschleunigung erfahren.

In derselben Reihenfolge (Jod, Brom, Chlor, Fluor), nach welcher die positive Elektroaffinität und mit dieser die Geschwindigkeit der Bildung der Halogenkationen abnimmt, müssen die Reaktionen, nach denen die beständigen Endprodukte entstehen, an Tendenz gewinnen. So reagieren die Hypojodite ausschließlich unter Bildung von Jodat, während die Hypobromite und noch mehr die Hypochlorite zu einem Bruchteil unter Sauerstoffentwicklung reagieren. Die Einwirkung von Fluor auf Hydroxylion erfolgt vollständig unter Bildung der beständigsten Produkte Fluoranion und Sauerstoff.

Trifft man einerseits die begründete Annahme, daß sowohl die Bildung der Hypohalogenite als auch deren Zerfall über Halogenkation erfolgt, so sind andrerseits Anzeichen vorhanden, daß die Oxydation der Halogenanionen und die Reduktion der Halogene unter Zwischenbildung von Halogenkation vor sich geht und daß die Halogenkationen ebenfalls dann als wirksamer Bestandteil der Hypohalogenite aufzufassen sind, wenn sich letztere gegenüber anderen Stoffen als Oxydationsmittel betätigen. So verläuft die Oxydation von Ammoniak durch Hypobromit nur dann quantitativ, d. h. innerhalb eines kurzen Zeitintervalles zu einem hinreichenden Bruchteil, wenn entweder die Hypobromitlösung nahezu neutral[1] oder die Konzentration des Hypobromits eine sehr große ist.[2] Das sind aber dieselben Bedingungen, unter welchen die Bromatbildung am

---

[1] E. Rupp, Archiv Pharm., *243*, 104 (1905).

[2] P. Artmann und A. Skrabal, Zeitschr. analyt. Chem., *46*, 5 (1907).

raschesten vor sich geht. Da letztere unter Zwischenbildung von $Br^{\cdot}$ erfolgt, so ist anzunehmen, daß auch das Bromkation der wirksame Bestandteil der Hypobromite gegenüber Reduktionsmittel ist. Man gelangt auf diese Art bezüglich der Reduktion der Halogene und Hypohalogenite zu einer Anschauung, welche sich mit der vor einiger Zeit von W. A. Noyes und A. C. Lyon[1] ausgesprochenen deckt.

Der Bildung von HJO bei der Reduktion von J_2 und bei der Oxydation von J' scheint ebenfalls die primäre Bildung von $J^{\cdot}$ vorauszugehen.[2] Schließlich spricht eine Reihe von Tatsachen dafür, daß das $J^{\cdot}$ auch der wirksame Bestandteil des Jodes bei der Stärkejodreaktion ist. So hat bereits C. Meinecke[3] gezeigt, daß die Jodamylumreaktion an Empfindlichkeit zunimmt, wenn das Jod in statu nascendi (z. B. in Form von HJO_3 + HJ) auf Stärke zur Einwirkung gelangt. Ferner habe ich die Wahrnehmung gemacht, daß sich mit Hilfe einer alten und mit Pilzkulturen durchsetzten Stärkelösung, welche mit den gewöhnlichen Jodjodkaliumlösungen nur mehr eine unscheinbare braune oder rote Färbung zeigt, das herrlichste und tiefste Blau erzielen läßt, wenn man die Reaktion mit unterjodiger Säure vornimmt und den Zerfall der letzteren in Jod und Jodsäure durch bestimmte Zusätze (J', $Na_2S_2O_3$, Na_2CO_3, $NaC_2H_3O_2$, Na_2SO_4 u. s. w.) herbeiführt.[4] Da letztere Reaktion ebenso wie die Bildung von Jod aus Jodion und einem Oxydans über $J^{\cdot}$ verläuft, so ist es wahrscheinlich, daß das Jodkation die Bildung von Jodstärke veranlaßt. Die Jodstärke ist dann — entsprechend der älteren Annahme[5] — als ein Jodierungs-

---

[1] Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 460 (1901); vergl. auch J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc., *23*, 797 (1901).

[2] Darin liegt der wesentliche Unterschied der einerseits von mir (Chem. Zeit., *29*, 550 [1905]), andrerseits von W. Bray (Zeitschr. physik. Chem., *54*, 463 [1906]) ausgesprochenen Ansichten.

[3] Chem. Zeit., *18*, I, 158 (1894).

[4] A. Skrabal, Chem. Zeit., *29*, 550 (1905).

[5] Die Definierung der Jodstärke als feste Lösung stammt bekanntlich von F. W. Küster (Lieb. Ann., *283*, 360 [1894]). Vergl. dagegen die neueren Arbeiten von A. Friedenthal (Zentralbl. Physiol., *13*, 54 [1899]) und M. Padoa und B. Savarè (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], *14* [1905], I, 467, nach Chem. Cent., 1905, I, 1593).

produkt der Stärke aufzufassen.[1] Eine ähnliche Anschauung bezüglich des Mechanismus der Halogenisierung im allgemeinen hat in letzter Zeit A. Hantzsch[2] geäußert.

Es sei hier nochmals betont, daß obigen Darlegungen die wenn auch begründete, so doch hypothetische Annahme der primären Bildung der Halogenkationen bei der Entstehung und dem Zerfall der Hypohalogenite vorausgeschickt wurde. Der hypothetische Charakter läßt sich jedoch vollständig ausschalten, wenn man an Stelle der »Halogenkationen« die allgemeinere, aber unbestimmtere Bezeichnung »Hypohalogenit im Entstehungszustande«, beziehungsweise »Hypohalogenit im Verschwindungszustande«[3] setzt. Die obigen Darlegungen würden hernach auch dann nicht an Wert verlieren, wenn einmal die Natur des reaktionsfähigen Zustandes der Halogene und Hypohalogenite als anderer Art erkannt werden sollte.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Jodatbildung aus Hypojodit in alkalischer Lösung quantitativ über Jod verläuft und daß letzteres mit dem in der Lösung im Überschuß vorhandenen Hypojodit unter Bildung von NaJ_3O, beziehungsweise HJ_3O, reagiert. Die Verbindung HJ_3O, die »untertrijodige Säure«, ist, analog der Trijodwasserstoffsäure HJ_3, als lockere Verbindung von Jod mit unterjodiger Säure aufzufassen und verhält sich demgemäß ganz wie freies Jod. Für die Jodatbildung ist der Zerfall des Jodes der untertrijodigen Säure in Jodid und Jodat geschwindigkeitsbestimmend. Die aus diesem Reaktionsschema sich ergebende kinetische Gleichung wird durch die Messungen von E. L. C. Forster, wonach die Geschwindigkeit der Jodatbildung der zweiten Potenz der Hypojodit- und der ersten

---

[1] Auf diesen Gegenstand werde ich noch zurückkommen. Bei dieser Gelegenheit sollen dann auch die Versuche von E. Lenssen und J. Löwenthal (Journ. prakt. Chem., *86*, 216 [1862]) überprüft werden.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *38*, 2162 (1905).

[3] In Analogie mit dem »status nascendi« wäre dieser Zustand als »status moriendi« zu bezeichnen.

Potenz der Jodidkonzentration direkt und der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration indirekt proportional ist, und durch eigene kinetische Versuche experimentell bestätigt.

Die Reaktion der Hypojodite bei kleiner Jodionkonzentration und die der Hypobromite in alkalischer Lösung verläuft ebenfalls nach der zweiten Ordnung, doch ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Hydroxylions und Jodions, beziehungsweise Bromions eine unregelmäßige. Es sind Anzeichen vorhanden, daß die Halogenatbildung in diesen Fällen gleichzeitig zu einem Bruchteil nach der direkten (wahrscheinlich monomolekularen) Reaktion, zu einem anderen über Halogen, beziehungsweise Hypotrihalogenit erfolgt.

Die Geschwindigkeiten der Hypohalogenitreaktionen, welche in der Reihenfolge: Chlor, Brom, Jod zunehmen, verhalten sich, insoweit ein Vergleich mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Reaktionsmechanismen zulässig erscheint, wie $1 : 3 \times 10^4 : 3 \times 10^6$.

Zur Deutung der mannigfaltigen Erscheinungen, wie sie in den Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite vorliegen, wurde ein einheitliches Reaktionsschema aufgestellt, aus welchem die experimentell festgestellten Tatsachen, die sich nach den bisher angenommenen Reaktionsmechanismen gar nicht, teilweise oder nur gezwungen erklären lassen, mit Notwendigkeit hervorgehen. Es sind dies unter anderen folgende experimentelle Befunde:

1. Der Umstand, daß die Reaktion der Hypohalogenite bald der ersten, bald nach der zweiten Ordnung verläuft;

2. der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Natur der Reaktionsprodukte;

3. die Beschleunigung, welche die Halogenatbildung selbst in stark alkalischer Lösung durch die entsprechenden Halogenide erfahren kann;

4. die Geschwindigkeitszunahme der Reaktion der Hypohalogenite, namentlich der Hypobromite, bei sehr großer Hydroxylionenkonzentration;

5. die Anfangsbeschleunigung der Halogenatbildung in frisch bereiteten Halogenlaugen, welche auch dann zu beobachten ist, wenn die Konzentration der Halogenide während

des Reaktionsverlaufes als konstant angenommen werden kann.

Das Reaktionsschema bringt endlich die Reaktionen der Halogene und Hypohalogenite in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität der Reaktionsprodukte in einen ursächlichen Zusammenhang mit der Elektroaffinität der Halogene.

Das Gesetz vom stufenweisen Verlaufe der chemischen Reaktionen, welches zuerst von J. L. Gay-Lussac ausgesprochen wurde, wurde näher präzisiert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand unseres Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen Dank auszusprechen. Ferner will ich es nicht unterlassen, meinem werten Kollegen, Herrn Dr. J. Preiss, für die wertvollen Ratschläge, mit welchen mir derselbe während der Ausführung des experimentellen Teiles der Arbeit zur Seite stand, meinen Dank zu sagen.

Nachschrift.

Herr John Melville hatte die Freundlichkeit, mich während der Drucklegung obiger Arbeit auf eine von ihm veröffentlichte Abhandlung »Über die Vorgänge bei der Umwandlung von Kaliumhypochloritlösungen« (Verlag W. Engelmann, Leipzig 1901) aufmerksam zu machen. Melville hat gezeigt, daß die Chloratbildung in alkalischer Lösung ebenfalls eine Reaktion zweiter Ordnung ist. Aus seinen Versuchen geht auch hervor, daß selbst bei erheblicher Alkalikonzentration der beschleunigende Einfluß der Chlorionen noch merklich ist, und daß mit zunehmender Alkalinität schließlich wieder eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, welche nunmehr mit einer erhöhten Sauerstoffentwicklung verknüpft ist, beobachtet werden kann. In alkalischer Lösung verlauft demnach die Reaktion der Hypochlorite ähnlich der Reaktion der Hypobromite. Ich werde in einer folgenden Abhandlung Gelegenheit haben, auf die interessanten Versuche Melville's zurückzukommen.

Glassner F., Studien über Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 145—159.

Desoxybenzoin-4-oxy-3-carbonsäure, Studien über —.
Glassner F., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 145—159.

Friedlaender P. und **Chwala A.**, Über Arylthioglykolsäuren.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 161—194.

Chwala A. und **Friedlaender P.**, Über Arylthioglykolsäuren.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 161—194.

Diazothioacetverbindungen, Darstellung aus Diazoniumverbindungen und Thioessigsäure.
Friedlaender P. und Chwala A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 161—194.

Diazothioglykolsäuren, Darstellung und Überführung in Arylthioglykolsäuren.
Friedlaender P. und Chwala A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 161—194.

Arylthioglykolsäuren, Darstellung aus Diazothioglykolsäuren und aus Chlornitrobenzolen.
Friedlaender P. und Chwala A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 161—194.

Urban G., Über gemischte Chinhydrone.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 195 —214.

Chinhydrone, gemischte.
Urban G., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 195 —214.

Skrabal A., Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite I. Die Kinetik der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypohalogenite, Zur Kenntnis derselben.
Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypojodite, Kinetik derselben in alkalischer Lösung.
Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypobromite, Kinetik derselben in alkalischer Lösung.
Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypotrijodite, Bildung derselben.
Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Untertrijodige Säure, Bildung derselben.
Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Skrabal A., Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und der Hypohalogenite I. Die Kinetik der Hypojodite und Hypobromite in stark alkalischer Lösung.

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypohalogenite, Zur Kenntnis derselben.

Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypojodite, Kinetik derselben in alkalischer Lösung.

Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypobromite, Kinetik derselben in alkalischer Lösung.

Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Hypotrijodite, Bildung derselben.

Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Untertrijodige Säure, Bildung derselben.

Skrabal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 215—278.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier gesonderten Abteilungen**, welche, auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

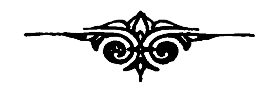
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. III. HEFT.

JAHRGANG 1907. — MÄRZ.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER.

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 3. Heftes, März 1907, des CXVI. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 3 K 30 h — 3 M 30 pf.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. III. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

(III. Mitteilung)

von

M. J. Stritar und **R. Fanto.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

Unsere Auffassung,[1] der zufolge bei Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Glyceride neben Umesterung[2] und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruch mit der von Kremann[3] vertretenen Anschauung, nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist. Arbeitet man nämlich mit größeren Mengen von Alkali, so vollzieht sich die Umesterung praktisch momentan; kurz nach Beginn der Reaktion ist schon alles Glycerid verschwunden und die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich als die der Esterverseifung.

Bei geringerem Alkalizusatz hingegen kann man den dann bedeutend verlangsamten Prozeß bequem messend verfolgen. Während man bei Triacetin bis auf etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Alkalimenge herabgehen muß,[4] verläuft die Reaktion bei Rüböl schon dann hinreichend langsam,

---

[1] Festschrift Adolf Lieben, p. 529 (1906), Liebig's Annalen *351*, 332.

[2] Unter Umesterung verstehen wir die Umwandlung eines Esters (z. B. eines Glycerides) in einen anderen (z. B. einen Alkylester); wir halten diese Bezeichnung für richtiger als die von Kremann gebrauchten Ausdrücke »Esterumsetzung« und »Esteraustausch«.

[3] Monatshefte für Chemie, *26*, 783 (1905) und *27*, 607 (1906).

[4] Kremann, Monatshefte für Chemie, *26*, 788 (1905); 795 (Anfang) steht hiezu im Widerspruch.

wenn der anfangs 16 % betragende Alkaligehalt auf rund 7 % gesunken ist.

Zur Erläuterung geben wir in nachstehender kleinen Tafel eine Zusammenstellung der für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes wichtigsten Zahlen unserer zweiten Versuchsreihe.

10 *g* Rüböl. 5 cm^3 < $^n/_1$-Lauge = 82·1 *mg* OH′.

t Zeit in Minuten.
a noch vorhandenes Hydroxyl (Anfangswert 16 %).
b verbrauchtes Hydroxyl (16·0 — *a*).
c abgespaltenes Glycerin in Prozenten des vorhandenen.
d im unverseiften Anteil noch enthaltenes Glycerin (100 — *c*).

t	*a*	*b*	*c*	*d*
0	16·0	0·0	0·0	100·0
1	12·3	3·7	18·8	81·2
$1^1/_3$		Klärung		
2	6·8	9·2	48·1	51·9
3	6·5	9·5	60·2	39·8
10	4·0	12·0	85·7	14·3
60	1·1	14·9	95·7	4·3

Da nach Kremann's Untersuchungen[1] »die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester eines zweiwertigen Alkohols mehr als die doppelte, die der Ester eines dreiwertigen Alkohols mehr als die dreifache der Ester einwertiger Alkohole« ist, erscheint es zum mindesten nicht ungereimt, anzunehmen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorgängige Umesterung dann in merklichem Maße stattfindet, wohlverstanden im homogenen System, wenn das Verhältnis der Glyceridkonzentration zur Esterkonzentration während eines entsprechenden Teiles der Reaktionsdauer einen gewissen Wert nicht unterschreitet; vorausgesetzt bleibt hier natürlich, daß ein ähnliches Verhältnis

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 610 (1906).

wie das Kremann'sche für alkoholische Lösungen gilt. Es ist uns zudem kaum möglich, die Tatsache, daß die Verseifung eines Triacins[1] auf dem Umwege über den langsamer verseifbaren Ester beschleunigt wird, anders als durch den Umstand zu erklären, daß die Umesterung die Bildung eines homogenen Systems ermöglicht; von dem Moment der Klärung angefangen bietet der Umweg keine Möglichkeit der Beschleunigung dar und es dürfte sich dann das Alkali auf Ester und Glycerid so ziemlich nach Maßgabe der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen verteilen.

Die Konzentration des zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandenen Glycerides und Esters wäre aus obigen Zahlen leicht zu entnehmen, wenn die beiden Reaktionen, Umesterung und — sagen wir vorläufig hypothetische — Verseifung von Glycerid praktisch direkt verliefen.

Abgesehen von der Umesterung, über deren stufenweisen Verlauf allerdings eine — unbewiesene — Angabe von Lewkowitsch[2] vorliegt, ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Glyceridverseifung in diesem homogenen System sich auch als praktisch stufenweise herausstellt, während sie in inhomogener Lösung, wie es die Versuche des einen von uns,[3] die in letzter Zeit durch die Arbeit von Marcusson[4] eine Bestätigung erfahren haben, gezeigt hat, praktisch direkt verläuft; schon damals wurde darauf hingewiesen, daß die Reaktion in diesem Falle »mehr den Charakter einer quadrimolekularen annehmen wird, weil die Reaktion wohl größtenteils nur an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten stattfindet und bei relativ kleiner Diffusionsgeschwindigkeit die Weiterveränderung etwa gebildeten Di- oder Monoacylhydrins mehr begünstigt erscheint als die Spaltung frischen Fettes«. Die in diesem Satze der ersten Mitteilung mit der Annahme theoretisch stufenweise verlaufender Reaktion immerhin vereinbar

---

[1] Wir ziehen es vor, diese nach Analogie von Tristearin..... gebildete Form sowie Monacin, Diacin an Stelle der unrichtig gebildeten Triglycerid..... zu gebrauchen.

[2] Technologie der Öle, Fette etc., I, 56.

[3] Fanto, Monatshefte für Chemie, *25*, 919 (1904).

[4] Berl. Ber., *39*, 3466 (1906).

hingestellten Schlußfolgerungen wurden von Kremann[1] beanstandet unter Hinweis auf die Tatsache, daß die im homogenen System deutlich bimolekular verlaufende Verseifung von Äthylbenzoat und von Amylacetat sich in wässeriger Lösung, also im inhomogenen System, als monomolekular darstellt. Wie wir bereits in der zweiten Mitteilung angedeutet haben, dürfte es sich hier nur um ein durch den etwas unglücklich gewählten Ausdruck »quadrimolekular« verschuldetes Mißverständnis handeln. Die Wahl dieses Ausdruckes ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Bezeichnung direkt nicht deutlich genug das Wesen der Sache zu treffen schien, für die das gleichzeitige Aufeinanderwirken von 4 Molekülen kennzeichnend ist, im homogenen ebensowohl wie im inhomogenen System. Über die Ordnung der Reaktion sollte damit nichts ausgesagt werden.

Nun wird aber — und insoweit ist Kremann's Standpunkt wohl begründet — der Ausdruck *n*-molekular allgemein in einem anderen, hiemit ursächlich zusammenhängenden, aber hievon nicht selten verschiedenen Sinne gebraucht, indem damit nach van't Hoff eine Reaktion bezeichnet wird, »durch deren Fortschritt die Konzentration von *n* Molekülgattungen geändert wird«.[2] Diese Diskrepanz hat schon Geitel[3] bewogen, die Verseifung von Triacetin durch verdünnte Säuren wie folgt zu charakterisieren: »Die Reaktion verläuft monomolekular oder richtiger erscheint nur so.«

Wir möchten uns daher den Vorschlag erlauben, zur Vermeidung von Mißverständnissen *n*-molekular solche Reaktionen zu nennen, bei denen gleichzeitig *n* Moleküle aufeinander wirken, hingegen Reaktionen, bei denen *n* Molekülgattungen ihre Konzentration ändern, dem Gebrauch Ostwald's folgend, als solche n^{ter} Ordnung zu bezeichnen, nach dem Grade der ihren Verlauf bestimmenden Differentialgleichung. Die erwähnte Reaktion Geitel's wäre also an sich bimolekular und bei Überschuß von Wasser von der ersten Ordnung, da

1 Monatshefte für Chemie, *26*, 317 (1905).

2 Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., p. 542 (1903).

3 Journal für prakt. Chemie [2], *55*, 432 (1897).

dann die Konzentration der einen Molekülgattung (praktisch) konstant ist.

Der angezogene Satz aus Fanto's Publikation will sonach, wie früher angedeutet, nur besagen, daß der Umstand, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, Zwischenprodukte einwandfrei analytisch nachzuweisen, nicht als Argument gegen den theoretisch stufenweise erfolgenden Verlauf des Verseifungsprozesses verwertet werden darf, da das Nichtauftreten merklicher Mengen von Zwischenprodukten auch anders erklärt werden kann. Wenn Lewkowitsch[1] den wesentlichen Inhalt der Arbeit Fanto's, dem es hauptsächlich darum zu tun war, nachzuweisen, daß der Frage keineswegs die ihr von Geitel und Lewkowitsch beigelegte große praktische Bedeutung zukomme, durch Kremann widerlegt glaubt, so befindet er sich sehr im Irrtum.

Welche Bedeutung den von ihm in partiell verseiften Fetten gefundenen hohen Acetylzahlen beizulegen ist und ob sich diese, wie Marcusson (l. c.) mit Balbiano meint, ungezwungen durch Veränderungen im Acylrest erklären lassen, ist eine andere Frage, deren Untersuchung uns zur Zeit beschäftigt.

Um festzustellen, ob im Verlauf der Reaktion mit alkoholischem Kali Zwischenprodukte in analytisch bestimmbaren Mengen auftreten, bedienten wir uns der folgenden Überlegung.

Unterbrechen wir die Einwirkung des Kalis im gewünschten Augenblick durch Zusatz einer bekannten Menge Essigsäure, deren Überschuß durch Rücktitration gemessen wird, so erfahren wir die Menge des durch Verseifung verbrauchten Hydroxylions.

Wird nun die im Reaktionsgemisch enthaltene Seife durch Essigsäure zersetzt[2] und die abgeschiedene Fettschicht nach dem Verjagen von Alkohol und Äther durch Waschen mit Wasser von Glyzerin, Salzen u. s. w. befreit und im sorgfältig getrockneten Rückstande Alkohol und Glycerin bestimmt, so

[1] Berl. Ber., *39*, 4095 (1906).

[2] Das partiell verseifte Fett von der Seife durch Ausschütteln zu trennen, haben wir wegen der zu erwartenden dauerhaften Emulsionen nicht versucht.

wird im Falle, als beide Reaktionen praktisch direkt verlaufen, Zwischenprodukte also nicht auftreten, die Summe des verbrauchten Hydroxylions s, vermehrt um das Hydroxyläquivalent des gefundenen Alkohols a und des gefundenen Glycerins g gleich der Esterzahl des ursprünglichen Neutralfettes sein:[1]

$$s+a+g=e.$$

Das Hydroxyläquivalent des Alkohols ergibt sich aus dem Ansatz:

$$a = \text{gefundene Alkoholmenge} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls}}{\text{Verbindungsgewicht des Alkohols}},$$

das des Glycerins:

$$g = \text{gefundenes Glycerin} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls} \times 3}{\text{Verbindungsgewicht des Glycerins}},$$

während s den Hydroxylverbrauch zur Verseifung bedeutet, sämtliche Zahlen in Milligrammen für 1 *g* Öl.

Ist aber die Summe $s+a+g>e$ (kleiner kann sie natürlich, von Verlusten abgesehen, nicht sein), so verläuft wenigstens eine der beiden Reaktionen stufenweise.

Das von uns angewendete rohe Rüböl zeigte eine (zur Vereinfachung auf Hydroxyl in Milligrammen für 1 *g* Öl umgerechnete) Säurezahl von 0·7, einen Glyceringehalt von 9·33% und die daraus berechnete Esterzahl 51·7.

Versuch 1. 10·00 *g* Rüböl wurden mit 5 cm^3 alkoholischer Kalilauge = 82·1 *mg* OH′ geschüttelt. Klärung nach 1 Minute; nach weiteren 1·5 Minuten wurde die Reaktion durch 5 cm^3 Essigsäure entsprechend 86·0 *mg* OH′ unterbrochen; beim Rücktitrieren (Alkohol-Ätherzusatz zur Erreichung homogener Lösung) wurden 5·7 cm^3 wässeriger Lauge (1 cm^3 = 8·510 *mg* OH′) gleich 48·5 *mg* OH′ verbraucht. Gesamtalkaliverbrauch

[1] Unter Esterzahl wird im folgenden unter Anlehnung an den Vorschlag von Fanto (Zeitschr. für angew. Chemie, 1906, Heft 44, p. 1856) die zur vollständigen Verseifung der in 1 *g* Fett enthaltenen Glyceride nötige Menge Hydroxylion in Milligrammen verstanden.

bei der Verseifung daher 45·0 *mg*, davon abzuziehen (10 *g* Substanz entsprechend) die zehnfache Säurezahl 7 *mg*, Verbrauch durch Verseifung allein daher 38 *mg* OH′. Die mit Essigsäure versetzte, vom Äther und vom größten Teile des Alkohols durch Abkochen befreite Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherlösung fünfmal mit Wasser (Emulsion durch Alkoholzusatz behoben) und die wässerigen Auszüge fünfmal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die wässerigen Auszüge wurden auf 70 cm^3 eingekocht und auf 100 cm^3 aufgefüllt. 5 cm^3 der Lösung lieferten 0·0660 *g* AgJ, entsprechend 0·518 *g* Glycerin in 100 cm^3.

Die klare Petrolätherlösung wurde in einem 100 cm^3 fassenden »Trockenkolben« (Fraktionierkolben mit kurzem Ansatzrohr), der mit Stopfen und Kapillare 56·63 *g* wog, im partiellen Wasserstoffvakuum eingedunstet und schließlich bei rund 15 *mm* Druck im siedenden Wasserbade getrocknet; das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, bis in 2 Stunden bloß 1·5 *cg* Abnahme stattfand (6 Stunden); Bruttogewicht 67·01 *g*, Netto daher 10·38 *g*.

5·006 *g* wurden in einem langhalsigen Kolben von 100 cm^3 Inhalt mit eingehängtem Innenkühler mit 3 *g* KOH und 8 bis 10 cm^3 Wasser 2·5 Stunden schwach gekocht, da bei stärkerem Erhitzen lebhaftes Schäumen auftrat, dann herausgespült, mit Essigsäure angesäuert und von der unter 100 cm^3 betragenden Flüssigkeitsmenge 45 cm^3 in einen 50 cm^3 Meßkolben abdestilliert und zur Marke aufgefüllt.

5 cm^3 lieferten[1] 0·2243 *g* AgJ, entsprechend 0·9120 *g* Alkohol im Gesamtrückstand.

Da dieser Wert den für direkten Reaktionsverlauf berechneten weit überstieg, glaubten wir uns durch fortgesetzte Trocknung davon überzeugen zu müssen, ob tatsächlich aller Alkohol fortgegangen war.

Der im Trockenkolben verbliebene Rest von 5·39 *g* verringerte nach achtstündigem Trocknen sein Gewicht auf 5·36 *g*. Hievon wurden 5·145 *g*, entsprechend 5·17 *g* nicht nachgetrockneter Substanz mit reinem Petroläther in den

[1] Vergl. Stritar, Zeitschr. für physiolog. Chemie, *50*, 22 (1906).

Verseifungskolben gespült und nach dem Verjagen des Petroläthers wie früher verseift.

5 *cm*³ des schließlich erhaltenen, auf 50 *cm*³ aufgefüllten Destillates ergaben 0·2340 *g* AgJ, entsprechend 0·9210 *g* Alkohol im Gesamtrückstand von 10·38 *g*.

Das Nachtrocknen hatte also die Menge des Jodsilber liefernden Stoffes nicht verringert.

Die angewandten Reagentien auf ihre Reinheit zu prüfen, diente

Versuch 2. 10 *g* Öl wurden mit 100 *cm*³ $> {}^{n}/_{2}$-Lauge verseift, eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, Wasser und Essigsäure im Überschuß zugesetzt und das Ganze zweimal mit Petroläther ausgezogen. Die Lösung wurde fünfmal mit je 100 *cm*³ Wasser gewaschen und wie bei Versuch 1 weiter behandelt. Die zur Konstanz getrockneten Fettsäuren wurden mit reichlich 2 *g* KOH und 6 *cm*³ Wasser 2 Stunden gekocht und von der mit Essigsäure zersetzten Seifenlösung 50 *cm*³ abdestilliert. 5 *cm*³ Destillat lieferten 0·0012 *g* Jodsilber, während bei 5 *g* Einwage, den Bedingungen von Versuch 1 entsprechend, 0·0006 *g*, eine kaum wägbare Menge, erhalten worden wäre.

Versuch 3. Der bei Versuch 1 verwendete Äther (in 2 wurde keiner gebraucht) war nicht frisch destilliert, sondern nur mit KOH (zur Zerstörung von Äthylperoxyd) behandelt worden, konnte daher eine vor dem Kochen mit Ätzkali nichtflüchtige, Jodsilber liefernde Substanz enthalten. Ebenso war noch sicherzustellen, daß Esterglyceridgemenge nicht etwa Alkohol selbst beim Trocknen im Vakuum zurückhalten.

150 *g* Rohester wurden 2 bis 3 Stunden bei 100° C. und 15 *mm* Druck getrocknet, dann bei demselben Druck und 250° bis auf zwei Drittel abdestilliert. 25 *cm*³ des (somit sicher alkoholfreien) Rückstandes wurden mit 25 *cm*³ Rüböl vermischt und im Trockenkolben zur Konstanz getrocknet.

a) Ein Teil, 6·37 *g*, des Rückstandes wurde mit 3 *g* KOH und 9 *cm*³ Wasser $2\,{}^{3}/_{4}$ Stunden verseift, der Rückstand in den Destillierkolben gebracht und mit Wasser verdünnt, wobei Trübung auftrat, auf unvollständige Verseifung hindeutend; nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurden 50 *cm*³ abdestilliert, die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, bis die

wässerige Schicht nur 10 *cm*³ betrug. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand neuerlich mit 6 *g* KOH 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, das erste Destillat zugefügt (Lösung opalisierte), angesäuert und der Alkohol abdestilliert. 5 *cm*³ des wieder auf 50 *cm*³ aufgefüllten Destillates lieferten 0·1966 *g* AgJ, entsprechend **5·92% C_2H_5O.**

b) Der größere Teil des Restes wurde mit dem in 10 *cm*³ Alkohol gelösten Destillationsrückstand von 100 *cm*³ Äther vermischt und im Wasserstoffstrom bei 100° und 15 *mm* bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Da die Verseifung mit wässerigem Kali auch hier sehr langsam und, wie die starke Trübung beim Auflösen des Seifenleims in Wasser bewies, unvollständig erfolgte — der Äthoxylgehalt aus dem gewogenen Jodsilber blieb weit unter 6% — haben wir eine zweite Verseifung mit einer Mischung von 2 *cm*³ Kalilauge 1:1 und 20 *cm*³ Glycerin[1] durchgeführt, nachdem ein Blindversuch die Zulässigkeit dieser Arbeitsweise für unsere Zwecke dargetan hatte.

4·313 *g* Substanz wurden mit Glycerinkali bis zur klaren Lösung erhitzt, was 5 bis 10 Minuten dauerte; der überdestillierende, Glycerin enthaltende, wässerige Alkohol wurde nach dem Erkalten zum Rückstande gefügt, der sich in 200 *cm*³ Wasser völlig klar löste; nach dem Ansäuern wurden 100 *cm*³ abdestilliert und die übergegangene Lösung nochmals destilliert. 5 *cm*³ des auf 50 *cm*³ aufgefüllten Destillates gaben 0·1353 *g* AgJ; hieraus berechneter Äthoxylgehalt **6·02%**. Die 6·02—5·92 = 0·10, rund 1·7% der vorhandenen Menge betragende, nicht übermäßig große Differenz dürfte auf unvollständige Verseifung in *a* zurückzuführen sein.

Der höhere Alkoholgehalt des partiell verseiften Fettes in Versuch 1 beruht also nicht auf zurückgehaltenem Alkohol.

Versuch 4 gestaltete sich somit als eine Wiederholung von 1.

10·00 *g* Öl mit 5 *cm*³ alkoholischer Lauge = 81·1 *mg* OH′ bis zur Klärung (1 Minute 50 Sekunden) geschüttelt, 1 Minute 30 Sekunden nach Klärung 5 *cm*³ Essigsäure, entsprechend

[1] Leffmann und Beam, The Analyst, *16*, 153 (1891).

85·1 *mg* OH′ zugesetzt, zurücktitriert mit 6·35 cm^3 Lauge à 8·51 *mg* OH′ = 54·0 *mg* OH′. Verbrauch 50·0 *mg*; ab 10×Säurezahl (wie oben): 7·0 *mg*, gibt Verbrauch durch Verseifung 43 *mg*. Mit Essigsäure angesäuert und wie früher weiter behandelt. Die wässerige Glycerinlösung wurde eingekocht, filtriert und auf 50 cm^3 aufgefüllt.

5 cm^3 gaben 0·1218 *g* AgJ, entsprechend 0·4776 *g* insgesamt abgespaltenen Glycerins.

Die vereinigten Petrolätherlösungen wurden wie in 1 weiter behandelt. Nettogewicht des zur Konstanz getrockneten Gemisches 10·37 *g*.

a) Davon 4·27 *g* zur Verseifung mit Glycerinkali verwendet; Verfahren wie bei Versuch 3 beschrieben. Zweites Destillat auf 50 cm^3 gebracht.

5 cm^3 gaben 0·1742 *g* AgJ, entsprechend 0·829 *g* Alkohol in der Gesamtmenge.

b) 5·679 *g* zur Verseifung mit alkoholischer Lauge (wie in Versuch 1); eingekocht, auf 50 cm^3 aufgefüllt.

5 cm^3 gaben 0·0631 *g* AgJ, entsprechend 0·4530 *g* Glycerin im Gesamtrückstand.

Ergebnisse.

1. Berechnung der entsprechenden Hydroxyläquivalente für 1 *g* Öl und Bilanz.

	Mit 10 *g* Öl gefunden bei Versuch		Für 1 *g* Öl berechnetes OH-Äquivalent in Milligrammen	
	I	II	I	II
Glycerin	0·413[1]	0·453	23·0	25·0
Alkohol	0·9165	0·830	33·8	30·6
Seife[2]	0·038	0·043	3·8	4·3
	Summe		60·6	59·9
	Esterzahl *e*		51·7	51·7
	Differenz Δ		+ 8·9	+ 8·2

[1] Indirekt bestimmt. Gesamtglycerin 0·933, abgespalten 0·518, daher im Rückstande noch vorhanden 0·413 *g*.

[2] Gesamthydroxylverbrauch weniger Hydroxyläquivalent der Säurezahl.

Die ansehnliche positive Differenz beweist das Vorhandensein reichlicher Mengen von Zwischenprodukten.

2. Annähernde Berechnung der Zusammensetzung des Rückstandes.

Eine genaue Berechnung ist selbstverständlich auf Grundlage der Versuchsdaten nicht möglich, da wir es nicht mit einem einheitlichen Glyceride zu tun hatten und daher mit einem mittleren Verbindungsgewicht der Fettsäuren rechnen müssen. Die Berechnung der im Rückstand enthaltenen freien Fettsäuren wird schon deswegen nicht genau stimmen können, weil beim Trocknen Verluste an leichter flüchtigen Säuren nicht auszuschließen sind. Oxydation wurde dadurch vermieden, daß der Rückstand nur in völlig kaltem Zustande und auch dann nur ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung kam.

a) Ester. Dessen Verbindungsgewicht ergibt sich aus der Esterzahl des Rüböls zu 344; hieraus in Verbindung mit dem Alkoholgehalt des Rückstandes ein Estergehalt von I. 6·84 *g*, II. 6·19 *g*.

b) Freie Fettsäuren. Ihr Gewicht ergibt sich mit der früher berührten Einschränkung aus dem Gesamthydroxylverbrauch unter Zugrundelegung eines mittleren Verbindungsgewichtes von 316 zu I. 0·84 *g*, II. 0·93 *g*. Die der Säurezahl entsprechende Fettsäure ist hier als nicht flüchtig angenommen; diese nicht ganz berechtigte Annahme bleibt ohne Einfluß auf die später zu ziehenden Schlüsse, wovon man sich durch Rechnung leicht überzeugen kann.

c) Glyceride. Zieht man die Summe von freier und Esterfettsäure von der im angewandten Öle enthaltenen Gesamtfettsäure ab, so erhält man die im Rückstand in Form von Glyceriden enthaltene Säure. Rechnet man diese auf Triacin um und addiert zum Resultat den noch verbleibenden Restbetrag an Glycerin, so erhält man die Summe der vorhandenen Glyceride.

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man Δ auf Glycerin, $g-\Delta$ auf Triacin umrechnet und beide Zahlen addiert.

I. $g = 23 \cdot 0$; $\Delta = 8 \cdot 9$, entsprechend Glycerin in $10\,g$...0·16 g
$g - \Delta = 14 \cdot 1$, entsprechend Triacin in $10\,g$....2·73 g
Summe der Glyceride...2·89 g

II. $g = 25 \cdot 0$ $\Delta = 8 \cdot 2$, entsprechend Glycerin in $10\,g$...0·15 g
$g - \Delta = 16 \cdot 8$, entsprechend Triacin in $10\,g$....3·25 g
Summe der Glyceride...3·40 g

3. Berechnung der Zusammensetzung für direkten Verlauf.

Bei praktisch direktem Reaktionsverlauf würde der Rückstand enthalten haben:

a) Fettsäure, wie oben;
b) alles Glycerin als Triacin, daher bei Versuch I 4·45, II 4·84 g Glycerid;
c) den Rest der Fettsäure als Ester.

Aus der Gleichung $g + a + s = e$ (für direkten Verlauf) ergibt sich:

$$a = e - (g + s) = 51 \cdot 7 - (23 \cdot 0 + 3 \cdot 8) \text{ I,}$$
$$= 51 \cdot 7 - (25 \cdot 0 + 4 \cdot 3) \text{ II.}$$

I. $a = 24 \cdot 9$, entsprechend Ester für $10\,g$....5·04 g
II. $a = 22 \cdot 4$, » » » $10\,g$....4·53 g

4. Zusammenstellung.

	A. Gefunden		*B.* Berechnet für direkten Verlauf	
	I	II	I	II
Freie Säure............	0·84	0·93	0·84	0·93
Ester..................	6·84	6·19	5·04	4·53
Glyceride	2·89	3·40	4·45	4·84
	10·57	10·52	10·33	10·30
Rückstand gewogen.....	**10·38**	**10·37**		

Die Differenz (0·19, 0·15) dürfte zum größten Teile auf die Verflüchtigung von Fettsäuren beim Trocknen zurückzuführen sein; denn daß — wenigstens beim zweiten Versuch — sonstiger Substanzverlust nicht stattgefunden hat, beweist die

Summe des im Rückstande vorgefundenen und des abgespaltenen Glycerins (0·453+0·478 =) 0·931, verglichen mit der im angewandten Öle enthaltenen Menge von 0·933 *g*.

Obige Zusammenstellung zeigt ferner deutlich den beträchtlichen Überschuß des gefundenen Alkohols (oder Esters) über den für direkten Verlauf berechneten:

$$\text{bei Versuch I: } \frac{6 \cdot 84 - 5 \cdot 04}{5 \cdot 04}, \text{ d. i. rund } 36\,\%,$$

$$\text{bei Versuch II: } \frac{6 \cdot 19 - 4 \cdot 53}{4 \cdot 53}, \text{ d. i. rund } 37\,\%.$$

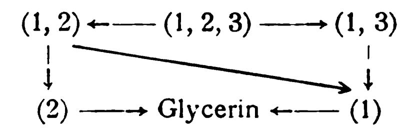
Weiters ergibt sich der mittlere Glyceringehalt der im Rückstande enthaltenen Glyceride zu:

$$\text{I. } \frac{0 \cdot 413}{2 \cdot 89} \times 100 = \mathbf{14 \cdot 3\,\%}; \quad \text{II. } \frac{0 \cdot 453}{3 \cdot 40} \times 100 = \mathbf{13 \cdot 3\,\%};$$

während sich für Monacin 23·6, für Diacin 13·4 und für Triacin 9·33% berechnen. Das im Rückstand enthaltene Glyceridgemenge zeigt etwa die Zusammensetzung eines Diacins, womit natürlich keineswegs gesagt sein soll, daß es vorherrschend aus solchem besteht.

Es verläuft somit wenigstens eine der beiden Reaktionen (Umesterung und Verseifung von Glycerid, falls die letztere überhaupt stattfindet) im homogenen System stufenweise, und zwar sehr ausgesprochen. Vollzieht sich nun nur die Verseifung von Glyzerid stufenweise, so kann der Überschuß über die Esterzahl einen gewissen, vom Hydroxylverbrauch abhängigen Betrag nicht überschreiten; diese Grenze ist durch den günstigsten Fall gegeben, daß nämlich alles Hydroxyl zur Bildung von Zwischenprodukten aus dem Triacin verbraucht wird, ohne Abspaltung von Glycerin, entsprechend den beiden ersten Stadien des Verseifungsprozesses; der dann vorhandene Überschuß wäre gleich s, im allgemeinen müßte also die Summe $g+a \lesseqgtr e$ sein, während sie bei unseren Versuchen das eine Mal um 5·1, das andere Mal um 3·9 Einheiten größer ist. Demnach vollzieht sich die Umesterung stufenweise.

Durch diese Tatsache, die insoweit sichergestellt erscheint, als es auf analytischem Wege ohne Isolierung der Zwischenprodukte möglich sein dürfte, wird die von uns in der zweiten Mitteilung ausgesprochene Hoffnung, durch messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in alkoholischer Lösung den Mechanismus der Verseifung im homogenen System aufklären zu können, ziemlich aussichtslos, selbst dann, wenn die Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umesterung in größerem Maßstabe stattfindet. Hiezu kommt noch als weitere Erschwerung, daß je zwei isomere Di- und Monacine, nämlich 1,2- und 1,3-Diacin und 1- und 2-Monacin angenommen werden müssen, mithin die Umesterung sicher, die Verseifung möglicherweise nach folgendem Schema verläuft:



Jede Gruppe setzt sich daher aus sieben Teilreaktionen zusammen, so daß (einschließlich der Esterverseifung) mit insgesamt 15 Reaktionen gerechnet werden muß, deren Konstanten vorläufig größtenteils unbekannt sind.

Wir werden mit diesen Schwierigkeiten auch bei der zunächst in Angriff zu nehmenden Isolierung der Zwischenprodukte zu rechnen haben, hegen daher nur geringe Hoffnung, die Trennung bis zur Isolierung chemischer Individuen mit Erfolg fortsetzen zu können. Jedenfalls wird aber die Bestimmung des Glyceringehaltes, der Ester- und Acetylzahl äthylesterfreier Glyceridgemenge zu der noch ungeschlossenen Beweiskette das letzte Glied liefern.

Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen

von

Johann Štěrba,

Assistent am chemisch-pharmazeutischen Institute der k. k. böhmischen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1907.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, um nachzuweisen, wie sich Salze der Alkalimetalle in möglichst reinem Zustande unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen verhalten. Deswegen wurde die höchstmögliche Sorgfalt bei der Bereitung der benützten Präparate angewandt, da man nach Versuchen z. B. E. Goldstein's[1] weiß, daß minimale Mengen[2] von Verunreinigungen durch die Kathodenstrahlen nachweisbar sind, und wie verschiedenes Verhalten sie gegen die vollkommen reinen Verbindungen aufweisen. Es wurden, wo es nötig und zweckmäßig war, für die präparativen Arbeiten immer Platingefäße angewendet, soweit dieselben mir zur Verfügung standen. Bis vor kurzem gingen die Ansichten über die durch Kathodenstrahlen veränderten Alkalihaloide auseinander und man kann folgende drei Hypothesen unterscheiden:

1. E. Goldstein[3] betrachtet die veränderten Verbindungen als physikalische Modifikationen der normalen Verbindungen; ihm schließt sich R. Abegg[4] an.

---

[1] Physikalische Zeitschrift, *3*, 149.

[2] Goldstein, l. c., fand z. B., daß das reine Kaliumsulfat durch Kathodenstrahlen nicht gefärbt wird. Ist aber nur $^1/_{25000}$ Teil von K_2CO_3 anwesend, so tritt eine grüne Nachfarbe ein.

[3] Wiedemann's Annalen, *54*, 371 bis 380.

[4] Ebenda, *62*, 425 bis 434.

2. E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1] betrachten dieselben als Subhaloide (Subchlorür etc.) der Alkalimetalle, indem sie den Nachweis erbringen konnten, daß so veränderte Salze eine alkalische Reaktion besitzen und daß während der Einwirkung von Kathodenstrahlen z. B. Chlor entweicht.

3. I. Elster und H. Geitel[2] sprechen sich auf Grund der photoelektrischen Empfindlichkeit dieser Körper, die sich mit derjenigen der blanken Natriumoberfläche vergleichen läßt, zu Gunsten der festen Lösungen der betreffenden ausgeschiedenen Alkalimetalle im überschüssigen Alkalisalz aus.

Dieser Ansicht schließt sich Siedentopf[3] an, indem er auf Grund der optischen Eigenschaften und namentlich ultramikroskopischer Prüfung die Kristalle des metallischen Natriums nicht nur in durch Kathodenstrahlen verändertem Natriumchlorid annimmt, sondern auch im synthetisch und natürlich gefärbten Steinsalze.

Natriumchlorid.

Es wurde schon reines Natriumchlorid mehrfach aus wässeriger Lösung durch gasförmigen, reinen Chlorwasserstoff gefällt, in Platinschalen umkristallisiert und schließlich nach Stas mit Alkohol von 65° und Platinchlorwasserstoffsäure behandelt, so daß ein Drittel ungelöst blieb, die abgegossene Lösung mit reinstem Ammoniumchlorid verdampft, geschmolzen und nach dem Entfernen von Platin und SiO_2 mehrmals durch sorgfältig umdestillierten Alkohol gefällt, schließlich in Platinschalen sehr scharf getrocknet, dann über P_2O_5 aufbewahrt. (Ich habe zu meinen Zwecken immer destilliertes Wasser von kleiner Leitfähigkeit benutzt, Alkohol wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt, angewandte Glasgefäße ausgedämpft.)

Ich nahm ein Kathodenrohr mit innerer scheibenförmiger Aluminiumelektrode; die Substanzen befanden sich am Porzellanschiffchen, von der Kathode zirka 12 *cm* entfernt. Wurde der einmal zusammengestellte Apparat evakuiert, so hielt er

---

[1] Wiedemann's Annalen, *56*, 201 bis 255.

[2] Ebenda, *59*, 487 bis 496.

[3] Physikalische Zeitschrift, *6*, 855 (1905).

auch 3 Tage lang das Kathodenlicht vakuum. In der Nähe des Kathodenrohres, wo die entweichenden Gase passieren mußten, wurde ein kleines Glasgefäß angebracht, in dem sich auf chemische Reinheit geprüftes Quecksilber befand. Das Gefäß befand sich gegen das Kathodenrohr in solcher Lage, daß in keiner Weise auch nur die kleinsten Spuren von zerstäubter Na-Verbindung eindringen konnten. Das Salz wurde jedesmal bloß einige Sekunden der Strahlenwirkung ausgesetzt und nachher zirka 5 Minuten gewartet, um den thermischen Effekt der Strahlen, die ziemlich schwach angewandt wurden, soweit als möglich zu eliminieren. Sofort nach dem ersten Einfallen der Strahlen zeigte das Salz rein weiße Phosphoreszenz, wobei das Vakuum merklich schlechter wurde und das Salz die bekannte ockerbraune Farbe annahm. Mit zunehmender Färbungsintensität wurde die Phosphoreszenz schwächer, wie schon früher von E. Goldstein[1] bemerkt wurde. Nach zweitägiger Behandlung färbten sich die Partien, die am meisten den Strahlen ausgesetzt gewesen sind, schwarzblau, und gleichzeitig trat eine schöne blaue Phosphoreszenz ein. Das weitere Arbeiten wurde durch eine unangenehme Erscheinung gestört, denn die am intensivsten gefärbten Kriställchen wurden ziemlich heftig von der Kathode angezogen. Selbstverständlich wirkten dabei die Erschütterungen, die durch den Induktionsapparat verursacht wurden, sehr merklich. Die Kriställchen flogen aus dem Schiffchen gegen den Strahlenstrom direkt an die Kathode, wo sie hell orangegelb leuchteten, und das Vakuum wurde dabei besonders schnell verschlechtert. Die Phosphoreszenz war gegen Vakuumschwankungen äußerst empfindlich und trat nur bei sehr hohem Vakuum auf. An dem braungefärbten Salze und namentlich an blauschwarzen Kristallen konnte ich wie schon früher E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2] deutliche alkalische Reaktion beobachten, und zwar unter Anwendung des Verfahrens von F. Emich.[3] Phenolphtaleïn war zu diesen Prüfungen vollkommen un-

---

[1] Wiedemann's Annalen, *54*, 371 bis 380.

[2] Ebenda, *54*, 604 bis 625.

[3] Monatshefte für Chemie, *22*, 670 bis 678.

brauchbar. Nach dem Öffnen des Kathodenrohres zeigten sich die schwarzen Partikelchen an der Aluminiumkathode äußerst hygroskopisch, sie griffen Aluminium heftig an und reagierten äußerst stark alkalisch. Wurde aus Natriumchlorid eine Pastille geformt und mit der Oberfläche den Strahlen entgegengestellt, so verhielt sie sich ähnlich, und nach viertägiger vorsichtiger Behandlung mit Kathodenstrahlen hatte sie eine blauschwarze Farbe angenommen und phosphoreszierte blau. Die blaue Oberfläche war hygroskopisch, von stark alkalischer Reaktion. Es schien mir der Mühe wert, nachzuprüfen, ob man aus einer äußerst dünnen Schicht von NaCl das gesamte Chlor durch Kathodenstrahlen entfernen kann, um so vielleicht zum metallischen Natrium zu gelangen. Eine möglichst dünne Schichte des Salzes, die auf einem Glimmerblättchen den Strahlen entgegengestellt wurde, war nach zirka 5 Tage währender intermittierender Bestrahlung fast schwarz, enthielt aber noch deutliche Mengen von Chlor. Auch die Menge von zerstäubtem Aluminium an der Oberfläche wurde sichtbar, so daß das Experiment nicht fortgesetzt werden konnte. Ich konnte an bräunlichgelbem NaCl sowohl Thermo- als Lyolumineszenz beobachten, wie sie von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) beschrieben worden ist.

Während diese Experimente ausgeführt wurden, bildete sich an der Quecksilberoberfläche des Gefäßes (siehe oben) eine deutliche weißliche Haut. Dieselbe wurde einer Analyse unterzogen und es stellte sich heraus, daß dieselbe aus Quecksilberchlorür bestand, völlig frei von Natrium, so daß dadurch bewiesen worden ist, daß hier durch Strahlen frei gewordenes Chlor passierte, wie übrigens schon früher von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1] nachgewiesen wurde. Warum R. Abegg (l. c.) bei seinen Versuchen die Alkalinität des veränderten NaCl nicht nachweisen konnte, hat mir folgende einfache Prüfung klar gemacht: Das am Schiffchen belichtete Salz wurde in 2 Teile geteilt; ein Teil wurde in Wasser aufgelöst und sogar durch das sehr empfindliche Emich'sche Verfahren fast neutral gefunden. Die andere Hälfte

---

[1] Wiedemann's Annalen, *64*, 78 bis 92.

(die bloß an der Oberfläche umgewandelt war) dagegen direkt mit Lackmusseide geprüft und äußerst deutlich alkalisch gefunden. Die ganze Erscheinung läßt sich auf Grund der hydrolytischen Spaltung des NaCl (obwohl dieselbe äußerst minimal ist)[1] erklären, weil auch die Menge des durch Kathodenstrahlen umgewandelten Salzes minimal ist, nämlich nach Rechnung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) auf 1 cm^2 bloß 0·002 *mg*.

Ich unterzog auch das natürliche blaugefärbte Steinsalz einigen Untersuchungen, die noch vor Veröffentlichung der Arbeit des H. Siedentopf (l. c.) ausgeführt worden sind. Die prachtvoll gefärbten Stücke bekam ich von der königl. preußischen Bergdirektion in Staßfurt und es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, der generösen Direktion hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Außer stark gefärbten Stücken befanden sich nebenbei farblose kompakte Stücke, so daß beide untersucht werden konnten. Durch Analyse fand ich neben NaCl deutliche Mengen von $MgCl_2$ und Fe_2Cl_6. Merkwürdigerweise enthielten gerade die am dunkelsten gefärbten Partien das meiste Ferrichlorid, das man als gesonderte amorphe Körner schon mit bloßem Auge bemerken konnte, so daß dieselben mechanisch leicht entfernt werden konnten. Sie bestanden aus Natrium- und Ferrichlorid, hatten ein Aussehen wie Uranylnitrat, fluoreszierten aber nicht; sie wurden mit der photographischen Platte geprüft und auch nach zweimonatlicher Einwirkung als inaktiv befunden. Ich wollte die blau gefärbten Stückchen auf einen Gehalt von metallischem Natrium prüfen und weil mir damals das Ultramikroskop nicht zur Verfügung stand, so nahm ich eine chemische Prüfung vor, um dasselbe nachweisen zu können.

Durch alkalische Reaktion konnte dies nicht geschehen, wegen der Anwesenheit von $MgCl_2$. So dachte ich, daß, wenn wirklich metallisches Natrium das färbende Agens ist, müssen die stark blauen Kristalle nach dem Auflösen in Wasser ein Gas geben, das an Wasserstoff reicher sein wird als das aus

---

[1] Ley, Zeitschrift für physikalische Chemie, *30*, 193; Smith, ebenda, *25*, 162.

farblosen Kristallen entwickelte Gas. Eine Menge von zirka 60 *g* des blauen Steinsalzes gaben im ausgekochten Wasser zirka 1 cm^3 Gas unter dem bekannten Knistern bei der Auflösung. Es wurde eine größere Menge des Gases aus blauen sowie aus farblosen Teilen der großen Kristalle bereitet. Die Gasentwicklung geschah ebenfalls im ausgekochten Wasser.

Die Analyse der feuchten Gase geschah nach üblichen Methoden; die erhaltenen Zahlen können auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, da mit relativ sehr geringen Gasmengen gearbeitet werden mußte.

1. Das aus blauem Steinsalze entwickelte Gas bestand nach der Analyse aus Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Kohlensäure, Kohlenoxyd sowie Kohlenwasserstoff wurden nicht gefunden.

a) In 2·85 cm^3 (auf normale Temperatur und Druck umgerechnet) wurde nach Sauerstoffzugabe und Explosion eine Volumabnahme von 0·22 cm^3 beobachtet, d. i. 0·146 cm^3 Wasserstoff oder in 100 Teilen 5·12%.

b) In 1·90 cm^3 des Gases betrug die Volumabnahme nach Explosion mit Sauerstoff 0·15 cm^3, entsprechend 0·10 cm^3 Wasserstoff = 5·26%.

c) In 2·10 cm^3 des Gases betrug die Volumabnahme 0·16 cm^3, entsprechend 0·106 cm^3 Wasserstoff = 5·04%.

2. Das aus farblosen Kristallen entwickelte Gas bestand ebenfalls aus Sauer- und Stickstoff, frei von obengenannten Gasen.

a) Eine Menge von 2·57 cm^3 zeigte nach Sauerstoffzugabe und Explosion eine Verminderung von 0·07 cm^3,

b) 2·63 cm^3 eine Volumabnahme von 0·06 cm^3,

c) 2·81 cm^3 Volumabnahme von 0·09 cm^3 entsprechend: *a)* 1·78%, *b)* 1·52%, *c)* 2·13% Wasserstoff.

Obwohl die kleinen Volumabnahmen bereits in die Grenzen des Experimentalfehlers fallen, so kann man doch schließen, daß das farblose Salz mit Wasser bedeutend weniger Wasserstoff entwickelte als das blaue. (Die gefundene Differenz der Wasserstoffmengen [im Durchschnitt] 3·34 Volumprozent, auf metallisches Natrium umgerechnet und auf 100 Teile des gefärbten Salzes, würde approximativ 0·00011% Na ergeben.

Ich habe meine Aufmerksamkeit auch dem synthetisch gefärbten NaCl gewidmet; obwohl inzwischen darüber eine ziemlich erschöpfende Arbeit erschienen ist,[1] sei mir doch erlaubt, über diesen Gegenstand einige Beobachtungen mitzuteilen. Die durch metallisches Natrium auf übliche Weise gefärbten Steinsalzkristalle[2] die ursprünglich braungelb gefärbt waren, erwiesen sich als lichtempfindlich, wie auch von Lothar Wöhler und H. Kasarnowski bewiesen wurde. Bei der gewöhnlichen Temperatur und bei Tageslicht im Laboratorium ändert braun gefärbtes Steinsalz seine Farbe zuerst in Schmutziggrünblau, dann Violett, schließlich Amethystviolett; diese Farbe hat sich dann als unveränderlich erwiesen. Je intensiver das Licht, je stärker die ursprüngliche braune Färbung war, desto schneller erscheinen oben angegebene Farbenänderungen. Daß hier bloß das Licht (oder am meisten) die Ursache der Farbenänderung sei, glaube ich durch folgendes nachgewiesen zu haben: Ein gelbbrauner Steinsalzkristall wurde in ein Glas eingeschmolzen und in ein großes Gefäß mit Wasser getaucht, wo das Wasser langsam zirkulieren konnte, so daß die Temperatur kaum 20° C. erreichte. Innerhalb zirka 2 Monaten war der braungelbe Kristall vollständig amethystviolett. Wurde aber das braungelbe NaCl direkt in Uranoxyd oder in aktives Thoriumoxyd im Dunkeln eingebettet, so trat auch nach zirka 3 Monaten keine Veränderung ein. Wurde das braungelbe NaCl in absoluter Dunkelheit aufbewahrt, so behielt es fast 2 Jahre seine ursprüngliche Farbe; der durch Licht amethystviolett gefärbte Kristall behielt seine Farbe in vollkommener Dunkelheit über 2 Jahre, so daß die Lichtwirkung nicht reversibel ist. Siehe L. Wöhler und H. Kasarnowski l. c. Ein anderer brauner Kristall, in Glas eingeschmolzen und im lichtdichten Kasten eingeschlossen, wurde der Temperatur von 100° ausgesetzt: er nahm eine rosa Färbung an und diese Farbe verschwand allmählich bei gewöhnlicher Temperatur und machte der ursprünglichen Farbe Platz; dies konnte nach Belieben wiederholt werden. Wurde dagegen im diffusen Lichte auf 100°

[1] Lothar Wöhler und H. Kasarnowski, Zeitschrift für Anorganische Chemie, *47*, 353 bis 370.

[2] F. P. Le Roux, Comptes rendus, *67*, 1868.

erwärmt, so zeigte sich eine ähnliche Farbenveränderung, aber es trat ziemlich schnell die stabile amethystviolette Färbung ein. In einer Platinschale vorsichtig erwärmt, wird es tief unter Rotglut rosabraun, die Farbe kehrt nach dem Abkühlen wieder ins Braungelb; wird länger vorsichtig erwärmt, so erscheint der Kristall in der Farbe einer schwachen Kaliumpermanganatlösung, die Farbe ist aber nach dem Abkühlen beständig. Bei längerem oder höherem Erhitzen verschwindet die Farbe vollständig.

Verhalten des Natriumnitrates.

Dasselbe wurde aus reinem Natriumchlorid (siehe oben) und reiner Salpetersäure bereitet. Letztere war aus Salpetersäure, die sich bei der Prüfung schon als rein erwiesen hatte, durch Destillation über Silbernitrat in Glasgefäßen erhalten. Die Glasgefäße wurden vorher mit derselben Säure mehrmals am Wasserbade längere Zeit digeriert; es stand mir leider ein Platindestilliergefäß nicht zur Verfügung. Das erhaltene Nitrat wurde in Platinschalen mehrmals mit Alkohol aus wässeriger Lösung gefällt und scharf getrocknet. Das Salz war gegen Lackmus vollkommen neutral, nach dem vorsichtigen Schmelzen im Porzellanschälchen zeigte es eine kaum merkliche alkalische Reaktion, mit verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Zusatz von Sulfanilsäure und Naphtylaminlösung trat erst nach 4 Stunden eine schwache Rosafärbung ein; 10 *g* des Salzes in wässeriger Lösung erwiesen sich vollkommen chlorfrei, es war ziemlich luftbeständig.

Als das Präparat sehr kurze Zeit, zirka 10 Sekunden, den schwachen Strahlen ausgesetzt wurde, zeigte sich am Schiffchen eine eigentümliche Bewegung, die gegen die Kathode gerichtet war und die fast momentan aufhörte; eine Phosphoreszenz trat nicht auf. Die Oberfläche der Kriställchen zeigte bei vorsichtiger Betrachtung eine Veränderung, sie hatten ihre Transparenz verloren, ohne aber eine Nachfarbe zu erlangen. Nachdem das Rohr geöffnet wurde, bemerkte man an ihnen deutliche Hygroskopizität. Die Kristalle zeigten sofort äußerst deutliche alkalische Reaktion und mit der Sulfanilsäure-Naphtylamin-Mischung erschien sofort deutliche

Reaktion der salpetrigen Säure. Eine andere Portion des reinsten Nitrates wurde wiederholt (jedesmal sehr kurze Zeit, zirka 5 Sekunden) den Kathodenstrahlen ausgesetzt, mit einer Pause von 5 Minuten, wobei ununterbrochen das Evakuieren im Gange war. Das Vakuum verschlechterte sich nach jeder Bestrahlung merklich, aber das Salz zeigte, obwohl eine deutliche Veränderung stattgefunden hatte, keine Phosphoreszenz. Erst nach längerer vorsichtiger Behandlung trat an Kriställchen, die am meisten den Strahlen ausgesetzt gewesen sind, eine schwache gelbbraune Nachfarbe (der Nachfarbe des NaCl ähnlich) auf und gleichzeitig mit der Färbung erschien eine gelblichgrüne Phosphoreszenz, die der Farbe des Baryumplatincyanids ähnlich war. Ein Nachleuchten konnte nicht konstatiert werden. Wurde so noch weiter fortgefahren, so zeigte sich ein anderes interessantes Phänomen: die bräunlichgelben Partien färbten sich allmählich, aber beständig, indigoblau, phosphoreszierten sehr intensiv gelblichgrün und zeigten ziemlich starkes Nachleuchten. Nachher wandelte sich langsam die indigoblaue Nachfarbe in eine schwarze um und die Phosphoreszenz hörte allmählich ganz auf, die Körner blieben unter den Kathodenstrahlen schwarz, ohne zu leuchten. Auch diese schwarzen Körner wurden von der Kathode merklich angezogen, unter den bei Chlornatrium beschriebenen Erscheinungen. Die blau gefärbten Kriställchen lösten sich im Wasser ohne deutliche Gasentwicklung auf, reagierten sehr alkalisch, gaben die Salpetrigsäurereaktion, zeigten aber weder Thermo- noch Lyolumineszenz und durch Erwärmen konnte keine andere Nachfarbe erhalten werden, vielmehr verschwand jede Färbung.

Natriumsulfat.

Dieses Salz wurde ebenfalls aus reinem Natriumchlorid und reiner Schwefelsäure (die aus SO_3 und Wasser bereitet wurde) erhalten, nachher mehrmals in Platingefäßen gelöst und mit Alkohol gefällt, dann sorgfältig und scharf getrocknet. Das Salz war neutral gegen Lackmus, in zirka 10 *g* des aufgelösten Salzes ließ sich nicht die kleinste Spur Chlor nachweisen.

Es wurde im Porzellanschiffchen im Kathodenrohr einige Tage im Vakuum stehen gelassen; wurde es dann den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so trat zuerst keine Erscheinung auf. Aber nach mehrmaligem Behandeln (ebenso vorsichtig wie bei $NaNO_3$) trat allmählich hellblaue Phosphoreszenz auf, wobei es sich auch relativ sehr schnell indigoblau färbte. Die Phosphoreszenz wurde, als sie ihr Maximum erreichte, sogar am hellen Tage sichtbar. Auch hier hört dann langsam die Phosphoreszenz auf, sobald die Färbung eine gewisse Intensität erreicht hat. Die Nachfarbe der veränderten Kriställchen war rötlichviolett, die Farbe verschwand jedoch ziemlich schnell an der Luft. Im ersten Stadium, d. i. bevor jede Nachfarbe oder Phosphoreszenz erschien, konnte man analytisch keine Veränderung konstatieren; aber als das Salz intensiv rotviolett wurde, löste es sich im Wasser unter deutlicher Gasentwicklung auf (Wasserstoff?) und reagierte stark alkalisch. Die Gegenwart von schwefligsaurem Natrium konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, auch nicht in kleinsten Spuren. Wurde das gefärbte Salz erhitzt, so verblaßte es, ohne eine neue Farbe zu zeigen. Sehr stark ausgeglühtes oder sogar geschmolzenes Natriumsulfat zeigte auch nicht sofort Phosphoreszenz oder eine chemische Umwandlung; wurde das Salz immer bloß 5 Sekunden belichtet, mit 5 Minuten Pause, so trat erst nach 13maligem Belichten (65 Sekunden) blaue Phosphoreszenz, die Nachfarbe und alkalische Reaktion auf. Ich habe bei allen diesen Versuchen die entweichenden Gase über reines festes Natriumhydroxyd streichen lassen, in der Absicht, nachher die Schwefelsäure nachzuweisen; aber trotzdem viele Experimente mit Natriumsulfat ausgeführt worden sind, bei denen dasselbe NaOH angewandt worden ist, wurde dasselbe vollkommen schwefelsäurefrei gefunden. Als Ursache denke ich mir, daß das absolut trockene NaOH mit ebenfalls trockenem SO_3 nicht reagiert.

Kaliumchlorid.

Das reine Salz wurde durch vielfache fraktionierte Kristallisation des Kaliumperchlorates gewonnen; die zuerst ausgeschiedenen Kristalle und die Unterlauge wurden jedesmal

entfernt, da die schwieriger lösliche Partie rubidiumhaltig, die leichtlösliche natriumhaltig sein könnte. Das umkristallisierte Perchlorat wurde in einer Porzellanschale durch anhaltendes heftiges Glühen in Chlorid übergeführt und die konzentrierte Chloridlösung mehrmals durch Alkohol ausgefällt und scharf getrocknet. Den Strahlen ausgesetzt, zeigt das reinste Kaliumchlorid sofort eine wunderbar schöne kornblumenblaue Phosphoreszenz, wie schon E. Goldstein, l. c., gefunden und beschrieben hat. Die Nachfarbe ist rotviolett. Bei fortgesetzter Behandlung mit Strahlen konnte ich keine andere Phosphoreszenz oder Nachfarbe erzielen. Nur diejenigen Salzkörner, die am meisten den Strahlen ausgesetzt waren, färbten sich vorübergehend weiß, durch neue Bestrahlung wurden sie von neuem rötlichviolett. Die besonders intensiv gefärbten Salzkörner wurden vorsichtig auf alkalische Reaktion geprüft, wobei dieselbe mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Dieselbe ist aber bei weitem schwächer als bei dem ebenso behandelten NaCl, obwohl KCl eine intensivere Nachfarbe zeigt. Durch Kathodenstrahlen behandeltes KCl zeigt sowohl deutliche Pyro- als auch Lyolumineszenz, wie schon E. Wiedemann und G. C. Schmidt, l. c., nachgewiesen haben.

Kaliumchlorat.

Die chemisch reine Verbindung wurde zuerst sechsmal der fraktionierten Kristallisation unterworfen und nachher unter Anwendung der Methode Stas gereinigt. Die trockene, neutrale und vollkommen chloridfreie Substanz zeigte, mit einer Jodcadmiumstärkelösung versetzt, absolut keine Bläuung; spektralanalytisch geprüft erwies sie sich als natriumfrei. Dieses Salz wurde besonders vorsichtig mit Kathodenstrahlen behandelt, um etwaige thermische Effekte der Strahlen zu vermeiden; man ließ die Strahlen immer bloß 3 Sekunden wirken und dann wurde 15 Minuten gewartet. In feinen Kriställchen angewandt, zeigte die Substanz fast sogleich eine blaßgrüne Phosphoreszenz und schwache gelbbraune Nachfarbe. Nach dem Herausnehmen aus dem Kathodenrohr zeigte sie sich hygroskopisch, fast neutral gegen Lackmus; in Wasser aufgelöst und

mit Argentnitrat geprüft, gab sie deutliche Chlorionreaktion, mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumjodidstärkelösung entstand äußerst deutliche Bläuung, desgleichen mit Jodcadmiumstärkelösung. Bei weiterer Strahlungswirkung färbten sich allmählich die den Strahlen am meisten ausgesetzten Partien indigoblau und zeigten Phosphoreszenz von derselben Farbe. In diesem Zustande konnte man deutlich alkalische Reaktion nachweisen und bei fortgesetzter Bestrahlung verminderte sich langsam die Intensität der Phosphoreszenz, um schließlich vollkommen zu verschwinden; diese Teile des Kaliumchlorates wurden schwarzblau. In großen tafelförmigen Kristallen, die sorgfältig getrocknet wurden, den Strahlen ausgesetzt, zeigte das Salz im Anfange keine Phosphoreszenz, keine Nachfarbe und keine chemische Veränderung. Erst nach 20maliger Belichtung, immer zu 3 Sekunden, trat weiße Phosphoreszenz ein, die bald blaßgrünlich wurde, wobei Nachfarbe und chemische Veränderungen wie oben beschrieben auftraten.

Faßt man kurz die erhaltenen Resultate zusammen, so findet man, daß bei der Anwendung von möglichst reinem Materiale nicht nur Alkalihaloide, sondern überhaupt alle hier untersuchten Verbindungen eine chemische Veränderung durch die Kathodenstrahlen erleiden, so daß ich die Meinungen der Herren E. Goldstein (l. c.) und R. Abegg (l. c.) nicht teilen kann. Bei durch Strahlen verändertem Natriumchlorid konnte ich die Beobachtungen von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) bestätigen, nämlich die alkalische Reaktion und das Entweichen von Chlor, während die Strahlen auf das Chlornatrium einwirken.

Die Unterschiede der Zusammensetzung der Gase, die durch Einwirkung von Wasser auf farblose und blau gefärbte natürliche Steinsalzkristalle erhalten wurden, sprechen dafür, daß die Blaufärbung höchst wahrscheinlich dem metallischen Natrium zuzuschreiben ist, wie inzwischen auch H. Siedentopf (l. c.) auf Grund der ultramikroskopischen Prüfung angenommen hat. Die Menge des Metalles ist allerdings sehr minimal. Bei Natriumnitrat konnte man eine chemische Umwandlung schon mit vollkommener Sicherheit konstatieren, bevor Nachfarbe und Phosphoreszenz sichtbar wurde, so daß

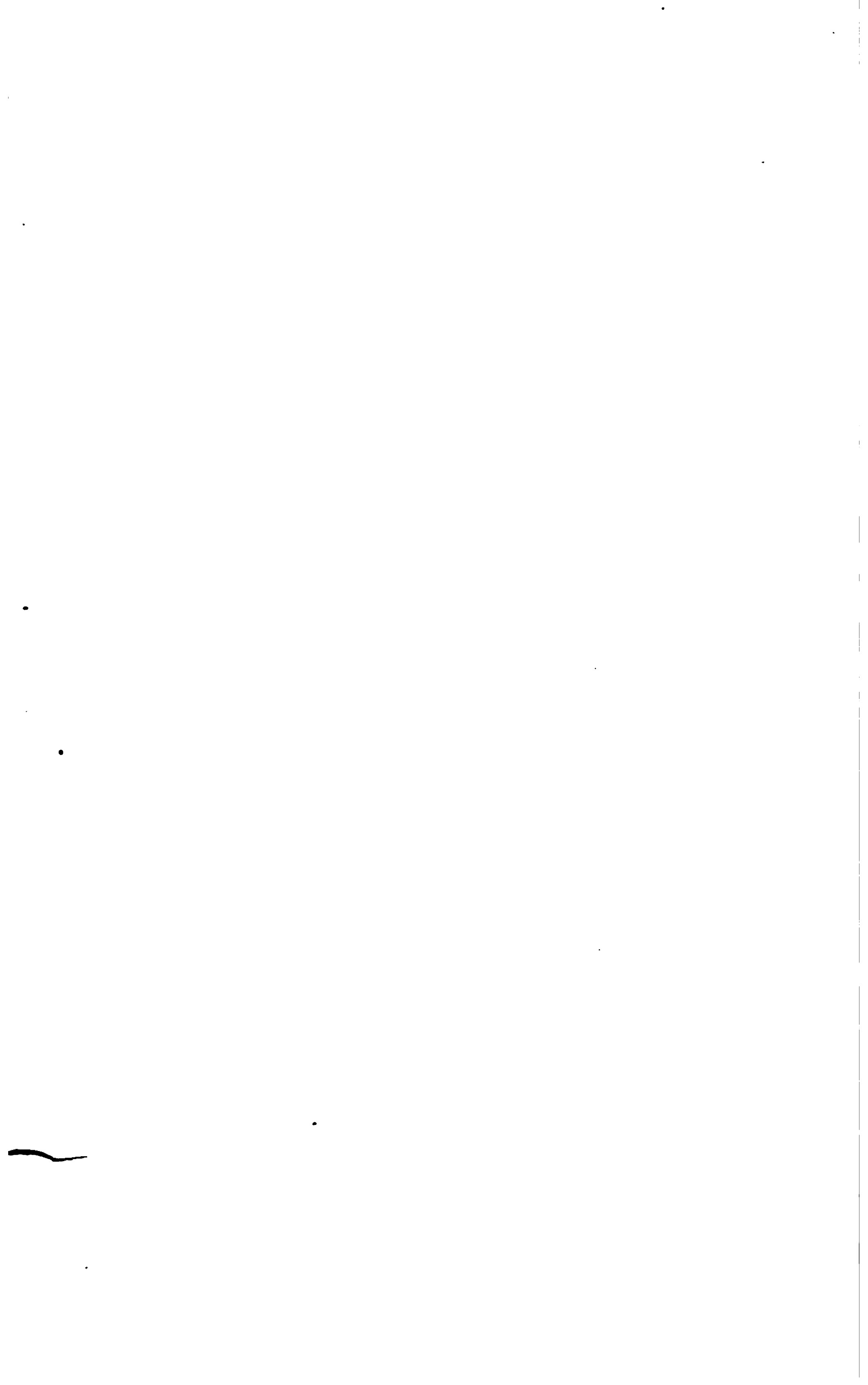
die zuletzt genannten Erscheinungen nicht immer mit der chemischen Veränderung parallel gehen müssen. Als erste Stufe der Zersetzung erwies sich Nitrit; ob aber auch schon Oxyd gebildet wurde, kann man nicht sagen, dazu fehlen uns chemische Reaktionen. Bei weiterer Behandlung treten Nachfarbe und Phosphoreszenz auf und mit steigender Intensität der Nachfarbe erlangt die Phosphoreszenz ein Maximum, um nachher vollkommen zu verschwinden.

Natriumsulfat: Auch bei dieser Verbindung tritt eine chemische Zersetzung auf, nicht aber derart wie beim Nitrat; hier ließ sich nur eine Reaktion verfolgen, nämlich der direkte Zerfall der Moleküle, ohne daß sich z. B. schwefligsaures Salz als Zwischenstufe gebildet hätte. Dagegen ist die Zersetzung des Kaliumchlorates wieder komplizierter: Es bilden sich zuerst deutliche Mengen von Hypochlorit (?) und gleichzeitig Chlorid; die Strahlen wirken weiter auf das Chlorid, das schließlich ganz in Chlor und Kalium gespalten wird.

Aus diesen Beispielen sieht man deutlich, daß die Kathodenstrahlen chemisch wirken, indem sie die chemischen Verbindungen zersetzen. Diese Zersetzung kann entweder stufenweise geschehen oder die Verbindung zerfällt direkt in ihre Bestandteile. Weitere Experimente über die Wirkungen der Kathodenstrahlen sind bereits im Gange.

Die Arbeit wurde teilweise im Laboratorium des chemisch-physikalischen Institutes Leipzig, teilweise im k. k. chemisch-pharmazeutischen Institute der böhmischen Universität Prag ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Luther-Leipzig sowie Herrn Prof. Dr. Ag. Bělohoubek-Prag meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können für das Wohlwollen und die Aufmerksamkeit, die sie meiner Arbeit gewidmet haben.



Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäureanhydrid

von

stud. chem. **Rudolf Stümmer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1907.)

In ihrer Untersuchung »Über isomere *o*-Ketonsäureester«[1] haben Goldschmiedt und Lipschitz[1] angeführt, daß von ihnen, außer den in der genannten Arbeit behandelten hochmolekularen Ketonsäuren auch Carbazol-*o*-Ketobenzoesäure und Biphenylenoxyd-*o*-Ketobenzoesäure dargestellt worden sind, um dieselben in der Richtung der Bildungsfähigkeit isomerer Ester zu studieren. Im Auftrage des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich die weitere Durchführung der Untersuchung übernommen.

Kondensation von Carbazol mit Phtalsäureanhydrid.

10 *g* fein zerriebenes Phtalsäureanhydrid wurden mit der gleichen Menge Carbazol (das ist 1 Mol : 0·9 Mol) mit zirka $1^1/_2$ *l* reinem Schwefelkohlenstoff übergossen; diese Menge reichte auch bei anhaltendem Sieden nicht zur vollständigen Lösung des Phtalsäureanhydrids aus. In diese Lösung wurden in kleinen Portionen 15 *g* Aluminiumchlorid eingetragen. Die hiebei auftretende langsame Salzsäureentwicklung hörte nach zirka 18stündigem Kochen auf; beim Erkalten schied sich nun

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1164 (1904).

kein Phtalsäureanhydrid mehr ab. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff abgegossen, der zurückbleibende graugrüne Rückstand mit frischem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und hierauf zuerst mit Wasser zersetzt und dann das Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure in Lösung gebracht, wobei Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar war. Der Rückstand wurde wiederholt mit verdünnter Sodalösung gekocht, worin sich das Kondensationsprodukt und noch vorhandene kleine Mengen von Phtalsäure lösen, während kleine Quantitäten Carbazol durch Filtration entfernt werden konnten. Die Natroncarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch die neue in Wasser unlösliche Säure gefällt wurde, während die Phtalsäure gelöst blieb. Die Ausbeute betrug zirka 4 *g* Rohprodukt.

Die Kondensation wurde wiederholt, und zwar mit verschiedenen Abänderungen des Verfahrens durchgeführt, indem zuerst das eine oder das andere Präparat in das Lösungsmittel eingetragen wurde, ohne daß ein Einfluß auf die Ausbeute wahrnehmbar gewesen wäre.

Eine Darstellung, bei welcher Nitrobenzol als Lösungsmittel diente, ergab bei der Reaktionstemperatur von 40 bis 50° ein vollkommen verharztes Reaktionsprodukt.

Die, wie oben erwähnt, aus der Natroncarbonatlösung durch Salzsäure ausgefällte neue Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert; sie fällt beim Erkalten in weißen rhombischen Tafeln aus, welche beim Erhitzen in der Kapillare bald über 150° zu sintern beginnen, aber erst bei 190° ganz verflüssigt sind; die Substanz zeigt demnach, obwohl sie gewiß homogen ist, hiebei nicht das Verhalten einer reinen Verbindung. Ich komme auf diesen Punkt noch zurück. Die Säure ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Benzol.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die vollkommen gereinigte Säure ohne jede Farbenerscheinung, erst beim Erhitzen tritt eine schwache Rosafärbung auf; wird zu der warmen Lösung ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt, so findet keine Reaktion statt, wird jedoch die Schwefelsäurelösung abgekühlt und dann die Salpetersäure zugesetzt, so tritt eine schwache Färbung auf. Wird die Säure in kalter

konzentrierter Schwefelsäure, der eine Spur Wasser zugesetzt worden war, gelöst und in der Kälte Salpetersäure zugesetzt, so tritt eine Grünfärbung auf. Erwärmt man die mit einer Spur Wasser versetzte Schwefelsäure, nachdem man die Säure hierin gelöst hat, so tritt mit Salpetersäure die Carbazolreaktion auf. Ist die Säure nicht vollständig rein, so gibt sie mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser über Violett in Blau umschlägt, was darauf hindeutet, daß noch ein zweiter Körper anwesend sei,[1] der jedoch nicht in zur Untersuchung genügender Menge isoliert werden konnte.

Bei einem Versuche, die Säure durch kochenden Eisessig umzukristallisieren, zeigte es sich, daß dieselbe hiebei in Carbazol und Phtalsäureanhydrid gespalten werde, was auch bei einem neuerlichen Versuch bestätigt wurde. Diese leichte Spaltbarkeit macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Substanz die erwartete Ketocarbonsäure sei. Gegen diese Struktur spricht auch, daß es mir nicht gelungen ist, ein Oxim oder Hydrazon der genannten Säure darzustellen und ebenso das Fehlen einer farbigen Reaktion mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, welche alle bisher untersuchten aromatischen *o*-Ketocarbonsäuren zeigen.

Das bereits geschilderte Verhalten der Säure bei der Schmelzpunktsbestimmung erscheint nach diesen Wahrnehmungen in einem anderen Lichte; es war naheliegend, zu vermuten, daß bei der Temperatur des Versuches ebenfalls Spaltung in die Komponenten Carbazol und Phtalsäureanhydrid stattfindet. Nachstehender Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme: Es wurde eine kleine Menge der Säure in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr eingeführt und dieses längere Zeit in einem Luftbad in langsamem Wasserstoffstrom auf die Schmelztemperatur der Säure erhitzt. Letztere spaltete sich nun, wie vermutet, vollständig in ihre

[1] Bei einer Kondensation wurde eine kristallisierte Säure, welche die eben beschriebene Schwefelsäurereaktion in großer Intensität zeigte, in etwas größerer Menge erhalten und konnte durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol leicht von der Hauptmasse getrennt werden; sie schmilzt bei 312°. Leider ist es mir nicht wieder gelungen, dieser Substanz in größerer Menge habhaft zu werden.

Komponenten, welche in den kalten Teil des Rohres sublimierten. Durch Behandeln des Sublimates mit verdünnter Sodalösung konnte die Phtalsäure leicht vom Carbazol getrennt und hierauf beide Spaltungsprodukte identifiziert werden.

Die untersuchte Substanz muß auf Grund ihrer Eigenschaften als *N*-Carbonyl-Carbazol-*o*-benzoesäure oder Di-*o*-Diphenylenphtalamidsäure bezeichnet werden und es kommt ihr daher nachstehende Strukturformel zu: [1]

COOH
N—CO—

I. 0·3422 *g* der Säure lieferten 0·9505 *g* Kohlendioxyd und 0·1168 *g* Wasser.

II. 0·2108 *g* Säure lieferten bei 21° und 747·5 *mm* Barometerstand 8·8 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3N$
	I	II	
C	75·7	—	76·19
H	3·8	—	4·1
N	—	4·68	4·45

Silbersalz: 2 *g* der Säure wurden mit soviel verdünntem Ammoniak erwärmt, daß nur ein kleiner Rest ungelöst blieb,

[1] Die oben erwähnte Säure vom Schmelzpunkt 312° scheint die gesuchte *o*-Ketocarbonsäure zu sein, da sie die den Säuren dieser Gattung eigentümliche Schwefelsäurefärbung zeigt. Nach den bei ähnlichen Kondensationen gewonnenen Erfahrungen dürfte der Substituent in *p*-Stellung zur Diphenylbindung getreten sein und die Säure folgende Struktur haben:

—CO—
COOH
NH

welcher abfiltriert wurde. Im Filtrat wurde hierauf das Silbersalz mit einer Silbernitratlösung gefällt. Es war amorph und zersetzt sich bei 146°.

1·0555 *g* bei 100° getrockneter Substanz geben beim Glühen 0·2739 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_3NAg$
Ag	25·8	25·7

Methylester: Durch Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl wurde der Methylester der Säure gewonnen. Dieser war leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Chloroform. Er bildete kleine Kristalle, welche trotz sechsmaligen Umkristallisierens bei 194° sinterten und zwischen 194 bis 201° unter Zersetzung schmolzen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich ebenso wie die reine Säure farblos auf; beim Erwärmen wird die Lösung rosa gefärbt.

0·2633 *g* Ester gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1795 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$
CH_3O	9·0	9·4

Amid: Die Säure wurde in Thionylchlorid gelöst, hierauf das überschüssige Thionylchlorid durch Absaugen an der Luftpumpe entfernt. Das zurückbleibende, dunkel gefärbte Chlorid wurde mit konzentriertem Ammoniak behandelt. Das sich rasch bildende, dunkel gefärbte Amid wurde aus Pyridin umkristallisiert; es bildete weiße Täfelchen, welche beim Erhitzen in der Kapillare sich bei 200° zu bräunen begannen und bei 235 bis 238° unter Zersetzung schmolzen.

0·2004 *g* Amid lieferten bei 745·9 *mm* Barometerstand und 21° 16·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$
N	9·09	8·91

Da der Stickstoffgehalt des Amids sowohl mit jenem des Carbazols (8·4%) als mit jenem des Phtalimids (9·5%) sehr nahe übereinstimmt und auch die Schmelzpunkte der drei Substanzen (Amid 235 bis 238°, Carbazol 238°, Phtalimid 238°) dieselben sind, war es notwendig, zu untersuchen, ob nicht etwa infolge Zersetzung des primär entstehenden Amids diese beiden Körper gebildet worden sind, von welchen der eine oder der andere durch die weitere Behandlung isoliert worden wäre.

Daß dem nicht so ist, wurde dadurch bewiesen, daß Gemische des Amids einerseits mit Carbazol, andrerseits mit Phtalimid auf ihre Schmelztemperatur geprüft wurden; in beiden Fällen zeigte sich eine bedeutende Depression des Schmelzpunktes.

Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt das Säureamid eine äußerst schwache Blaufärbung. Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure entsteht eine sehr intensive Blaufärbung, genau wie beim Carbazol.

Biphenylenoxyd-Keto-*o*-Benzoesäure.

Zur Gewinnung dieser Säure wurden 20 *g* Phtalsäureanhydrid mit der gleichen Gewichtsmenge Biphenylenoxyd (0·9 Mol : 1 Mol) in über 60° siedenden Petroläther zirka 30 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht und in gleichen Intervallen 25 *g* frischbereitetes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Es bildete sich hiebei ein brauner Kuchen, von welchem der Petroläther abgegossen wurde. Er hinterließ als Destillationsrückstand die nicht in Reaktion getretenen Mengen Biphenylenoxyd und Phtalsäureanhydrid. Die bei der Kondensation entstandene Aluminiumverbindung wurde erst durch Wasser zersetzt, ein Vorgang, welcher nur sehr langsam, ohne merkliche Salzsäureentwicklung vor sich ging. Das infolge dieser Zersetzung gebildete Aluminiumhydroxyd wurde durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht, zum Schluß das Unlösliche abfiltriert. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltet sich sehr einfach. Man löst in verdünnter

Sodalösung,[1] welche bis auf das unangegriffene Biphenoxyd nach häufigem Auslaugen alles löst; nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, die noch vorhandene Phtalsäure bleibt in Lösung, während die unlösliche neue Säure sich abscheidet. Die Ausbeute ist schlecht; sie betrug an zirka 5 *g* Rohprodukt und konnte auch bei weiteren Darstellungen nicht verbessert werden.

Das Rohprodukt beginnt bei 102° zu sintern und ist bei 187° geschmolzen.

Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt diese Säure eine intensive, dunkelbordeauxrote Farbenreaktion, beim Verdünnen verschwindet diese, wobei die Säure ausfällt.

Das Rohprodukt zeigt selbst unter dem Mikroskop keine mit Sicherheit erkennbare kristallinische Beschaffenheit; es löste sich leicht in Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform; alle diese Lösungsmittel lassen aber nach dem Verdunsten die Säure als lackartigen Rückstand zurück. Nur aus Amylalkohol konnte ich die neue Säure kristallisiert erhalten; sie wurde dann nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz, welche farblose Täfelchen darstellt, liegt bei 208 bis 210°.

I. 0·2334 *g* Substanz gaben 0·6505 *g* CO_2.[2]

II. 0·1192 *g* Substanz gaben 0·3313 *g* CO_2 und 0·0146 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$
	I	II	
C	76·00	75·8	75·94
H	—	3·6	3·79

Der neuen Säure kommt, in der Voraussetzung, daß die Kondensation wie in analogen Fällen in der *p*-Stellung zur Diphenylbindung erfolgt, nachstehende Strukturformel zu:

— CO —

HOOC

O

[1] Wendet man konzentrierte Sodalösung im Überschuß an, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit glitzernde Kriställchen des schwerlöslichen Natriumsalzes aus.

[2] Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

Silbersalz: Die Säure wurde in so viel hinreichend verdünntem Ammoniak erwärmt, daß nur ein kleiner ungelöster Rückstand zurückblieb; nach dem Abfiltrieren desselben wurde aus der Lösung das weiße Silbersalz mit Silbernitrat gefällt. Es war nicht kristallisiert.

0·2834 *g* Substanz lieferten beim Glühen 0·0722 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4Ag$
Ag	25·41	25·36

Methylester: Das Silbersalz wurde mit Jodmethyl gekocht und das hiebei gebildete Jodsilber abfiltriert. Beim Verdunsten des Filtrates fiel der Ester in flachen Täfelchen von spitzrhombischer Gestalt aus. Er wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz zwischen 99 bis 103°. Die Substanz ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Äther.

Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·2191 *g* Substanz 0·1563 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_4$
CH_3O	9·42	9·39

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Ester mit roter gelbstichiger Farbe, welche bei längerem Stehen die Farbennuancen der Lösung der Säure annimmt.

Esterifizierung mit Thionylchlorid: Nach den von Goldschmiedt und Lipschitz[1] bei der *o*-Fluorenoylbenzoesäure, der Fluorenonoylbenzoesäure, ferner von Hans Meyer bei der *o*-Benzoylbenzoesäure,[2] der *p*-Toluyl-*o*-benzoesäure,[3] der *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure,[3] der Tetrachlor-*o*-benzoylbenzoesäure[3] gewonnenen Erfahrung war hiebei die

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1164 (1904).

[2] Ebenda, *25*, 475 (1904).

[3] Ebenda, *25*, 1177 (1904).

Erlangung des hochschmelzenden Esters, der dieselbe Farbenreaktion wie die freie Säure gebe, zu erwarten.[1]

Die Säure wurde mit der fünffachen Menge Thionylchlorid übergossen und löste sich hierin schon in der Kälte vollständig auf. Hierauf wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und hinterließ das hellbraun gefärbte Chlorid, welches in Methylalkohol gelöst wurde. Um etwa unangegriffene Säure zu entfernen, wurde dieses neue Reaktionsprodukt mit einer entsprechend verdünnten Natroncarbonatlösung geschüttelt. Der Körper, welcher beim Eingießen in diese Sodalösung ausfiel, löste sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol und dessen Homologen, fiel aber aus all diesen Lösungsmitteln als dicker Sirup aus. In einer Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure erstarrte die Substanz, ohne daß sich aber eine kristallinische Struktur erkennen ließ. Die so erhaltene Masse bleibt nach dem Entfernen aus der Kältemischung fest und zerfällt leicht zu einem weißen Pulver, das im Schmelzpunktröhrchen bei 55° zu sintern beginnt und zwischen 72 bis 105° allmählich schmilzt.

Bei der Methoxylbestimmung gaben 0·1912 *g* Ester 0·1328 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_4$
CH_3O	9·17	9·39

Daß der neu gewonnene Ester eine vom kristallisierten verschiedene Verbindung ist, daher als ein isomerer Ester, wenn auch vielleicht nicht in ganz reinem Zustande anzusehen ist, dafür sprechen folgende Umstände: Vor allem gelingt es nicht, die Substanz weder in Lösung noch als Sirup durch Impfen mit dem beschriebenen kristallisierten Ester zum Kristallisieren zu bringen. Auch ist die Färbung, welche der amorphe Ester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt, verschieden von jener des kristallisierten. Der letztere ist nicht

[1] Nur die Naphtoylbenzoesäure gibt hiebei den niedrig schmelzenden Ester. Monatshefte für Chemie, *25*, 1164 (1904).

nur viel schwächer gefärbt, sondern auch gelbstichig, während der amorphe Ester ebenso wie die reine Säure färbt.

Um festzustellen, welcher der beiden Ester unter anderen Versuchsbedingungen entsteht, wurde die Säure sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Phosphortrichlorid zu esterifizieren versucht.

Esterifizierung mit Schwefelsäure: Die Säure wurde in Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung etwas konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem unter Rückflußkühlung drei Stunden lang gekocht worden war, wurde erkalten gelassen und, zur Beseitigung etwaiger unangegriffener Säure, in verdünnte Sodalösung gegossen. Der Ester, der hiebei ausfiel, war sowohl durch seine Kristallform als auch durch seinen Schmelzpunkt als identisch mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen zu erkennen.

Esterifizierung mit Phosphortrichlorid: Die Säure wurde mit der fünffachen Menge Phosphortrichlorid übergossen und löste sich hierin unter lebhafter Salzsäureentwicklung vollständig auf, wobei sich die Gefäßwände mit phosphoriger Säure bedeckten. Die farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, auf 40 bis 50° erwärmt und dann im Vakuum das überschüssige Trichlorid entfernt. Der zurückgebliebene Rückstand löste sich vollständig in Methylalkohol auf. Wie bei den anderen Darstellungen wurde die unangegriffene Säure durch Natroncarbonat in Lösung gebracht und der neu entstandene Ester aus Methylalkohol umkristallisiert. Es war wieder der bei 99 bis 103° schmelzende, kristallisierte Ester entstanden.

Die Farbenreaktion, die die beiden Ester mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gaben, stimmen ebenfalls mit den einerseits von Goldschmiedt und Lipschitz,[1] andrerseits von Hans Meyer[2] gefundenen Resultaten überein, da der aus dem Silbersalz gewonnene Ester anfänglich eine von der durch die Säure erzeugte Farbenreaktion verschiedene Schwefelsäurefärbung gibt, welche erst nach längerem Stehen dieselbe Färbung wie die Säure zeigt. Der mit Hilfe des Thionylchlorids

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25,* 1164 (1904).

[2] Ebenda, *25,* 1177 (1904).

dargestellte Ester hingegen wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure rasch verseift und gibt daher sofort die rote Färbung der Schwefelsäurelösung. Welcher von den beiden Estern der normale, welcher der Pseudoester ist, läßt sich vorläufig sowie in allen anderen analogen Fällen noch nicht entscheiden.

Amid: Wenn man das Chlorid mit konzentriertem Ammoniak übergießt, fällt das Amid sofort als weißes Pulver aus. Letzteres löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Pyridin und Eisessig.

Leider gelang es ebensowenig wie bei dem einen Ester, den Körper kristallisiert zu erhalten. Der Schmelzpunkt des Amids lag zwischen 115 bis 118°.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·2391 *g* Substanz bei 18° und einem Barometerstand von 756 *mm* 9·8 cm^3 feuchten Stickstoffs.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_{3}N$
N	4·72	4·45

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amid mit derselben intensiv roten Farbe wie die Säure.

Oximanhydrid: Die Säure wurde nach der Auwer'schen Vorschrift mit der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd und Hydroxylaminchlorhydrat (auf 1 Mol Säure 2 Mole Hydroxylaminchlorhydrat und 5 Mole Ätzkali) in wässeriger Lösung drei Stunden lang gekocht. Als diese Lösung in schwach angesäuertes Wasser gegossen wurde, fiel das Oxim amorph aus, ließ sich jedoch aus Alkohol zu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 203 bis 206° umkristallisieren. Diese sind leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig und Benzol. Wie die anderen *o*-Ketosäuren, gab auch diese Säure kein Oxim, sondern ein Oximanhydrid.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4-C_6H_3-C=N\diagdown \\
\quad \diagdown O \diagup \qquad\quad | \qquad\quad \rangle O \\
\qquad\qquad\qquad C_6H_4-C=O
\end{array}
$$

I. 0·1920 *g* Substanz gaben 0·5385 *g* Kohlendioxyd und 0·0620 *g* Wasser.
II. 0·2023 *g* Substanz lieferten bei 16° und 738 *mm* Barometerstand 8·4 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_3N$ Oximanhydrid	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$ Oxim
C	76·5	—	76·67	72·48
H	3·6	—	3·5	3·9
N	—	4·7	4·48	4·23

Phenylhydrazonanhydrid: Die Säure wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin zirka $2^1/_2$ Stunden lang gekocht; hierauf wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei das neu gebildete Hydrazon ausfiel. Es war ein roter amorpher Körper, der fast gleich schwer in kaltem wie in warmem Alkohol löslich war. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig fiel er in farblosen, vierseitig begrenzten Tafeln mit spitzen Winkeln aus, welche zwischen 221 bis 223° schmolzen und in Natroncarbonat unlöslich waren. Analog dem Oximanhydrid bildete sich auch ein Hydrazonanhydrid.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4\!-\!C_6H_3\!-\!C\!=\!N\!-\!N\!-\!C_6H_5 \\
\quad\diagdown_{O}\diagup \qquad\quad | \qquad\ \ | \\
\qquad\qquad\qquad C_6H_4\!-\!C\!=\!O
\end{array}
$$

0·2302 *g* Substanz gaben 0·6795 *g* Kohlendioxyd und 0·0828 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{16}O_2N_2$ Hydrazonanhydrid	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4N_2$ Hydrazon
C	80·54	80·41	76·8
H	3·99	4·12	4·4

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit hellgelber Farbe.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die mir während derselben zu Teil gewordene reichliche Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen

(I. Mitteilung)

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Die Addition von Methylamin, Äthylamin sowie von Dimethylamin an das Mesityloxyd hat die Gewinnung der bis dahin kaum zugänglichen Ketonbasen, des Methyldiacetonamins, des Äthyldiacetonamins sowie des Dimethyldiacetonamins ermöglicht.[1]

Es erschien nicht unwichtig, anschließend an diese Beobachtungen, zu untersuchen, ob nicht auch andere Methylketone, die dem Mesityloxyd analog konstituiert sind, also die Doppelbindung in α-Stellung zum Carbonyl enthalten, unter Addition von Aminen Ketonbasen liefern könnten. Ich habe zunächst die Versuche mit dem Isobutylidenaceton und dem Benzylidenaceton einerseits, Methylamin andrerseits ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Ketone sich in wässerigem Methylamin allmählich auflösen, indem Addition des Methylamins an die Doppelbindung erfolgt.

Auf die Isolierung der so entstehenden Ketonbasen habe ich vorläufig verzichtet, da ja erwartet werden mußte, daß diese Basen ebenso wie das Diacetonamin und namentlich dessen Alkylderivate leicht wieder in die Bestandteile, durch deren

[1] Hochstetter und Kohn, Monatshefte für Chemie, 1903, p. 773 u. f. — M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 841.

Vereinigung sie entstanden sind, zerfallen dürften. Es wurden daher die Ketonbasen mittels Natriumamalgam in salzsaurer Lösung bei einer Temperatur um 0° zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert. Es mußte natürlich in hohem Grade wahrscheinlich erscheinen, daß die Vereinigung des Methylamins mit diesen Methylketonen analog der Addition von Methylamin an das Mesityloxyd erfolgt:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CH.CH = CH.CO.CH_3 + CH_3NH_2 = \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CH.\overset{NHCH_3}{CH}.CH_2.CO.CH_3.$$

$$C_6H_5.CH = CH.CO.CH_3 + CH_3NH_2 = C_6H_5\overset{NHCH_3}{CH}.CH_2.CO.CH_3.$$

Der bei der Reduktion des Additionsproduktes aus Methylamin und Isobutylidenaceton gewinnbare Aminoalkohol wäre hienach als 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5)

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CH\overset{NHCH_3}{CH}.CH_2.CHOH.CH_3$$

der in der gleichen Weise aus Benzylidenaceton gewinnbare Aminoalkohol als 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3)

$$C_6H_5\overset{NHCH_3}{CH}.CH_2.CHOH.CH_3$$

aufzufassen.

Für diese Auffassung spricht die völlige Übereinstimmung des Verhaltens dieser Aminoalkohole mit dem des Methyldiacetonalkamins. Sie wurden als sekundäre Basen durch die Alkylierung erkannt. Der Aminoalkohol $C_{11}H_{17}ON$ liefert außerdem auch eine Nitrosoverbindung.

Beide Aminoalkohole reagieren mit Formaldehyd unter Bildung tertiärer einsäuriger Basen, die vor allem ihrer

niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_3 & & \\
 & & | & & \\
 & & N & & \\
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH & \diagup & & \diagdown & CH_2 \\
CH_2 & | & & | & O \\
 & \diagdown & & \diagup & \\
 & & CH & & \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & &
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_3 & & \\
 & & | & & \\
 & & N & & \\
C_6H_5CH & \diagup & & \diagdown & CH_2 \\
CH_2 & | & & | & O \\
 & \diagdown & & \diagup & \\
 & & CH & & \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & &
\end{array}
$$

Das 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5) konnte durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Behandlung des hiebei jedenfalls entstehenden 2-Methyl-3-Methylamino-5-Bromhexanhydrobromides mit Ätzkali in das N-α-Dimethyl-γ-Isopropyltrimethylenimin übergeführt werden:

$$
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.\overset{NHCH_3}{CH}.CH_2.CHOH.CH_3 \xrightarrow[2\,HBr]{}
$$

$$
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.\overset{NHCH_3HBr}{CH}.CH_2.CHBrCH_3 \xrightarrow[2\,KOH]{} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\begin{array}{l} CH.CH-\overset{CH_3}{N} \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\; CH_2-CH \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}
$$

Daß ein Trimethyleniminderviat vorliegt, geht aus dem Verhalten der Base $C_8H_{17}N$ gegen Jodmethyl und Jodäthyl hervor. Sie vermag bloß ein Molekül Halogenalkyl zu fixieren. Wäre die Addition des Methylamins an das Isobutylidenaceton so erfolgt, daß der Rest des Methylamins die α-Stellung zum Carbonyl einnimmt, also der entsprechende Aminoalkohol als 2-Methyl-4-Methylaminohexanol (5) zu betrachten

$$
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{NHCH_3}{CH}{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{NHCH_3}{CH}{\cdot}CHOH{\cdot}CH_3
$$

so müßte bei der Einwirkung von Bromwasserstoff das 2-Methyl-4-Methylamino-5-Bromhexanhydrobromid entstehen, aus dem

durch Einwirkung von Kali nur eine tertiäre Base hervorgehen könnte, die als N-α-Dimethyl-β-Isobutyläthylenimin anzusehen wäre:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2\overset{NHCH_3.HBr}{\overset{/}{CH}}.CHBr.CH_3 \xrightarrow[2KOH]{} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NCH_3.$$

Da aber die Base $C_8H_{17}N$ nur ein Molekül Halogenalkyl addiert, während Äthyleniminabkömmlinge mit Halogenalkylen nach den Untersuchungen von Gabriel und Stelzner[1] sowie von Marckwald und Frobenius[2] gleichzeitig unter Aufsprengung des Dreiringes reagieren, so ist wohl die Addition des Methylamins derart erfolgt, daß der Methylaminrest in die β-Stellung zum Carbonyl eingetreten ist.

Darstellung und Eigenschaften des 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5).

Frisch destilliertes Isobutylidenaceton wird mit der gleichen Gewichtsmenge 33prozentiger Methylaminlösung (d. i. etwas mehr als die äquimolekulare Menge) zusammengebracht. Beim Schütteln geht das Isobutylidenaceton allmählich unter Erwärmung in Lösung. Sobald vollständige Vermischung der beiden Schichten erfolgt ist, wird die klare gelbe Lösung ungefähr eine Stunde bei 0° stehen gelassen. Man trägt sie sodann langsam in eine gut abgekühlte und stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Umrühren ein. Man verwendet etwas mehr als die zur Bildung des Chlorhydrates nötige Menge Chlorwasserstoff. In die so resultierende, nur schwach saure Lösung des Chlorhydrates bringt man in kleinen Anteilen die doppelte der berechneten Menge 4prozentigen Natriumamalgams, indem man gleichzeitig Sorge trägt, daß die Temperatur

---

[1] Berl. Ber., *28*, 2931.

[2] Berl. Ber., *34*, 3553.

nicht wesentlich über 0° steigt und durch fortwährenden vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure das Gemisch stets sauer hält. Nach beendeter Reduktion dampft man auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein, entfernt die abgeschiedenen Harze durch Filtration und übersättigt mit starker Kalilauge. Der Aminoalkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade konzentriert. Man zerlegt die sirupöse Lösung des Chlorhydrates mit konzentrierter Kalilauge, extrahiert die Base mit Äther und trocknet deren ätherischen Auszug mit festem Kali. Nach dem Verjagen des Äthers geht der Aminoalkohol unter Atmosphärendruck von 199 bis 202° (unkorrigiert) als farblose Flüssigkeit von schwachem aminartigem Geruch und öliger Konsistenz über.

Die Analyse ergab:

I. 0·1354 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1623 *g* Wasser und 0·3292 *g* Kohlensäure.

II. 0·1551 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 25° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{19}ON$
	I	II	
C	66·32	—	66·11
H	13·32	—	13·22
N	—	9·74	9·67

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0174 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 122 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_8H_{19}ON$
M	151	145·23

Aus 18 *g* Isobutylidenaceton wurden 15 *g* der destillierten reinen Oxybase erhalten. Ihre Salze zeigen geringe Neigung zur Kristallisation.

Einwirkung von Jodmethyl auf das 2-Methyl-3-Methyl-aminohexanol (5).

Eine methylalkoholische Lösung des Alkamins wurde mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch durch Abdestillieren vom überschüssigen Jodmethyl sowie vom Methylalkohol befreit. Der Rückstand wurde mit 50prozentiger Kalilauge verrührt, dabei schied sich das Jodmethylat neben den anderen bei der Alkylierung entstandenen Basen ab; dieselben wurden durch Ausziehen mit Äther entfernt, das ölige Jodmethylat in Wasser aufgenommen, mittels Chlorsilber entjodet und die Lösung des Chlormethylates mit Goldchloridlösung gefällt. Durch Umkristallisieren der pulverigen Fällung aus heißem Wasser wird ein blätteriges voluminöses Golddoppelsalz erhalten, das nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure unscharf von 105 bis 114° schmilzt.

I. 0·2047 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0783 *g* Gold zurück.
II. 0·2459 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0936 *g* Gold zurück.
III. 0·1880 *g* Substanz ließen 0·0717 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{24}NOCl + AuCl_3$
	I	II	III	
Au	38·25	38·06	38·14	38·42

Einwirkung von Formaldehyd auf den Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$.

Bei der Vermischung des Aminoalkohols mit wässeriger Formaldehydlösung (äquimolekulare Menge) tritt heftige Erwärmung ein. Das Reaktionsprodukt bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem basischen Geruche. Man läßt zur Vervollständigung der Reaktion bis zum nächsten Tage stehen, trägt dann Pottasche bis zur Sättigung ein, hebt die obere Schichte ab, trocknet sie mit frisch ausgeglühter Pottasche und unterwirft sie der Destillation. Der Siedepunkt des Oxazins ist 179 bis 181° (unkorrigiert).

Das Aurichlorat erhält man beim Versetzen einer Lösung des Oxazins in sehr verdünnter Salzsäure mit Goldchloridlösung als eine ölige Fällung, die bald zu einem sandigen Pulver erstarrt.

0·1971 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0780 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}ONHCl + AuCl_3$
Au	39·57	39·65

Das Chloroplatinat des Oxazins fällt nicht sogleich aus der salzsauren Lösung der Base beim Zufügen von Platinchlorid aus. Erst auf Zusatz von Ätheralkohol erhält man einen gelbroten, kristallinischen Niederschlag, der vakuumtrocken zur Analyse gelangte:

0·2206 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0593 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{19}ONHCl)_2 + PtCl_4$
Pt	26·88	26·90

Addition von Jodmethyl an die Base $C_9H_{19}ON$.

Das Jodmethyladditionsprodukt der Base aus Formaldehyd und dem Aminoalkohol $C_8H_{19}ON$ fällt beim Stehen einer mit Jodmethyl versetzten ätherischen Lösung der Base allmählich in glänzenden Nadeln aus. Es wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Auf Zusatz von Goldchloridlösung zur Lösung des Chlormethylates fällt ein in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in kurzen, dünnen, wolligen Nadeln anschießt. Das vakuumtrockene Salz schmilzt zwischen 136 und 139°.

0·1771 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0682 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}ONCl + AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Darstellung des N-α-Dimethyl-γ-Isopropyltrimethylenimins aus dem 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5).

Der Aminoalkohol $C_8H_{19}ON$ wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei guter Kühlung neutralisiert und dem Gemenge noch drei Volumteile rauchender Bromwasserstoffsäure zugefügt. Dieses Gemisch wurde im Einschmelzrohr vier Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt lieferte beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen braunen Sirup, der beim Erkalten zu einer von Kristallen durchsetzten Schmiere erstarrte. (Es lag jedenfalls das Bromhydrat des 2-Methyl-3-Methylamino-5-Bromhexans in verunreinigter Form vor.) Dieser Abdampfrückstand wurde mit 33prozentiger Kalilauge im Überschusse versetzt und das Gemisch aus einem Kupferkolben rasch abdestilliert, solange noch Öltropfen übergingen. Das Destillat wurde mit Ätzkali gesättigt, die flüchtige Base abgehoben, mit festem Kali getrocknet und schließlich rektifiziert. Schon bei der ersten Destillation ging alles von 123 bis 133° über. Durch Fraktionierung wurde das Imin vom Siedepunkte 125 bis 129° leicht rein erhalten. Aus 9 *g* Aminoalkohol wurden 4 *g* des reinen N-α-Dimethyl-γ-Isopropyltrimethylenimins gewonnen. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem Amingeruch, die mit Schwefelkohlenstoff nicht reagiert. Das Aurichlorat des Imins ist eine ölige Fällung. Ein charakteristisches Salz ist das Pikrat. Man erhält es aus wässeriger Lösung in Form einer kristallinischen Fällung, die in heißem Wasser zu einem Öl schmilzt. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser schießt es in dünnen seidenglänzenden Nadeln an. Es schmilzt zwischen 128 und 131°.

I. 0·1706 *g* Substanz lieferten bei Verbrennung 0·0839 *g* Wasser und 0·2928 *g* Kohlensäure.

II. 0·1784 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$
	I	II	
C	46·86	—	47·14
H	5·46	—	5·66
N	—	15·67	15·76

Addition von Jodmethyl an das N-α-Dimethyl-γ-Isopropyl-trimethylenimin.

Das Imin verbindet sich sehr heftig mit Jodmethyl; es wurde deshalb mit Äther versetzt und der ätherischen Lösung Jodmethyl zugefügt. Das nach mehreren Stunden kristallinisch abgeschiedene Jodmethylat wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit Wasser aufgenommen. Die nach dem Entjoden mittels Chlorsilber gewonnene wässerige Lösung des Chlormethylates lieferte mit Goldchloridlösung einen pulverigen Niederschlag, der sich beim Schütteln zu klebrigen Klumpen vereinigte.

Das Chloroplatinat des Chlormethylates ist in Wasser ziemlich beträchtlich löslich. Es kristallisierte erst beim starken Einengen der mit Platinchlorid versetzten Chlormethylatlösung im Vakuum über Schwefelsäure in körnigen, glänzenden Kriställchen aus. Das vakuumtrockene Salz wurde analysiert.

I. 0·3160 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0890 *g* Platin zurück.

II. 0·2419 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0683 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$
	I	II	
Pt	28·16	28·23	28·15

Addition von Jodäthyl an *N*-α-Dimethyl-γ-Isopropyl-trimethylenimin.

Die Vereinigung des Imins mit Jodäthyl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Gemenge der Base mit überschüssigem Jodmethyl wurde ungefähr zwei Tage stehen gelassen, dann das feste Jodäthylat abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die wässerige Lösung desselben wurde mit Chlorsilber entjodet. Die so erhaltene wässerige Lösung des Chloräthylates lieferte beim Versetzen mit Goldchloridlösung einen käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser beim Erkalten in wolligen Kriställchen ausfiel.

0·1834 *g* vakuumtrockenes Aurichlorat lieferte beim Glühen 0·0727 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$
Au	39·64	39·81

Das Salz schmolz sehr unscharf um 110° herum. Das Chloroplatinat schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten wässerigen Lösung des Chloräthylates im Vakuum über Schwefelsäure zum Teil in undeutlich ausgebildeten Kriställchen aus. Aber erst auf Zusatz von Ätheralkohol fiel die Hauptmenge in Form eines licht gelbroten Niederschlages aus.

0·2515 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0686 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{22}NCl)_2PtCl_4$
Pt..........	27·26	27·06

Darstellung und Eigenschaften des 1-Phenyl-1-Methylamino-butanol (3).

Reines Benzylidenaceton[1] wird mit der gleichen Gewichtsmenge einer wässerigen 33prozentigen Methylaminlösung (d. i. das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge) zusammengebracht. Beim Schütteln des Gemisches beginnt das Benzylidenaceton allmählich zu verschwinden, indem gleichzeitig eine Emulsion entsteht. Sobald das Benzylidenaceton vollständig verschwunden ist, erfolgt Klärung der trüben Flüssigkeit. Man kühlt hierauf rasch auf 0° ab und läßt das Gemisch bei 0° etwa zwei Stunden stehen. Es stellt jetzt einen klaren, dicken, braungelben Sirup dar. Derselbe wird langsam und unter häufigem Umrühren in etwas mehr als die (für die Bildung des Chlorhydrates) berechnete Menge stark verdünnter (1 : 20), auf etwa 0° abgekühlter

[1] Bereits längere Zeit aufbewahrtes Benzalaceton muß frisch destilliert und nachher abgepreßt werden.

Salzsäure eingetragen. Die so erhaltene schwach saure Lösung des Chlorhydrates der Ketonbase wird mit der doppelten der berechneten Menge 4prozentigen Natriumamalgam reduziert. Man setzt das Amalgam in kleinen Anteilen zu und sorgt dafür, daß die Flüssigkeit stets sauer bleibt und die Temperatur nicht erheblich über 0° steigt. Nach beendeter Reduktion wird von den braunen harzigen Substanzen durch Ausäthern getrennt, auf dem Wasserbade eingeengt und das hiebei neuerlich abgeschiedene Harz durch Ausziehen mit Äther entfernt. Durch Übersättigen mit konzentrierter Kalilauge werden die Basen freigemacht, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali scharf getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers resultierende braune Rückstand erstarrt zu einem von färbenden, harzigen Verunreinigungen durchsetzten Kristallbrei. Derselbe wird zunächst einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Man fängt bei etwa 20 *mm* Druck die folgenden Fraktionen auf:

I. von 132 bis 142°,
II. von 142 bis 146°,
III. alles, was über 146° übergeht.

Im Destillierkolben bleibt ein brauner harziger Rückstand. Die Fraktion II erstarrt beim Erkalten zum größten Teil, Fraktion III nahezu vollständig. Fraktion III wird mit dem festen, auf der Tonplatte abgepreßten Anteil von II vereinigt und neuerlich destilliert. Es destilliert jetzt alles bei 153 bis 154° unter einem Drucke von 17 bis 18 *mm* als kaum gelb gefärbte Flüssigkeit von ganz schwachem, fadem Geruch, die beim Abkühlen zu einem kompakten Kristallkuchen erstarrt. Beim Aufbewahren verfärbt sich die Substanz allmählich, namentlich an der Oberfläche, gelbbraun. In fein gepulvertem Zustande ist die rohe Substanz noch zersetzlicher. Durch Umkristallisieren aus Ligroin wird der Aminoalkohol in Form eines rein weißen, lockeren Haufwerkes faseriger Nädelchen erhalten, die bei 56 bis 57° schmelzen.

Der umkristallisierte Aminoalkohol verändert sich beim Aufbewahren nicht. Er ist in Wasser ziemlich löslich, seine kalt bereitete wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

I. 0·1601 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1365 *g* Wasser und 0·4330 *g* Kohlensäure.

II. 0·2092 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 14 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19·5° C. und 757·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{17}ON$
	I	II	
C	73·76	—	73·66
H	9·48	—	9·58
N	—	7·65	7·84

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0183 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 104 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für $C_{11}H_{17}ON$
M	186·5	179·21

Das Chloroplatinat des Aminoalkohols ist eine harzige, in Alkohol lösliche Ausscheidung, die beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure resultiert. Auch die Pikrinsäureverbindung, welche durch Vermischen einer heiß gesättigten, wässerigen Pikrinsäurelösung mit dem Aminoalkohol sich erhalten läßt, fällt zuerst harzig aus; erstarrt schließlich aber doch kristallinisch und kann durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in körnigen Kriställchen erhalten werden, die bei 114° zu erweichen beginnen und erst bei 140° völlig geschmolzen sind.

0·1677 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{17}ONC_6H_3O_7N_3$
N	13·52	13·75

Einwirkungen von Jodmethyl auf das 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der Aminoalkohol löst sich in Jodmethyl zu einer klaren Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit erfolgt jedoch lebhaftes Aufsieden des Gemisches. Nach dem Erkalten stellt das Reaktionsprodukt eine gelbe, glasige Masse dar. Es wird mit Wasser aufgenommen, mit starker Kalilauge übersättigt, wobei sich ein zähflüssiges Öl abscheidet. Man fügt Äther hinzu, um die bei der Methylierung entstandenen Basen zu entfernen, gießt die ätherische Lösung von dem öligen Jodmethylat ab, trennt dasselbe von der alkalischen Flüssigkeit, löst es in Wasser und digeriert die wässerige Lösung mit Chlorsilber. Die nach der Filtration resultierende Lösung des Chlormethylates gibt auf Zusatz von Goldchloridlösung einen Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem das Doppelsalz zu einem Öl schmilzt, erhält man es in lichtgelben, glitzernden, blätterigen Kriställchen, die bei 131 bis 134° nach vorangehendem Sintern schmelzen.

0·1862 *g* vakuumtrockenes Golddoppelsalz ließen beim Glühen 0·0675 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{22}ONCl + AuCl_3$
Au	36·25	36·03

Nitrosoverbindung des 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der durch Umkristallisieren gereinigte Aminoalkohol wurde in Wasser gelöst, die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Kaliumnitritlösung im Überschusse versetzt und gelinde erwärmt. Es entsteht hiebei zunächst eine milchige Trübung, die sich beim Schütteln allmählich zu einem gelben Öl vereinigt. Dasselbe wird mit Äther gesammelt und die ätherische Lösung durch Abdestillieren vom Äther befreit. Man erhält so ein gelbes, schwer bewegliches Öl von schwachem, aromatischem Geruch, das für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet wurde.

0·1277 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$
N	13·46	13·49

Bei Anwendung des bloß im Vakuum destillierten, also noch nicht völlig reinen Aminoalkohols ließ sich nur ein braungelbes Nitrosoderivat erhalten.

Einwirkung von Formaldehyd auf das 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der Aminoalkohol reagiert mit der äquimolekularen Menge wässeriger Formaldehydlösung unter Erwärmung. Das Gemisch wurde 2 Stunden stehen gelassen, dann Pottasche bis zur Sättigung eingetragen und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und hierauf der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand im Vakuum destilliert. Es ging alles unter einem Drucke von 15 *mm* bei 134° als farblose, nicht gerade schwer bewegliche Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch der Oxazine über.

I. 0·1784 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1467 *g* Wasser und 0·4976 *g* Kohlensäure.

II. 0·1227 *g* Substanz lieferten 0·0974 *g* Wasser und 0·3423 *g* Kohlensäure.

III. 0·2761 *g* Substanz lieferten 18·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 751 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$
	I	II	III	
C	76·07	76·09	—	75·31
H	9·14	8·83	—	8·98
N	—	—	7·49	7·34

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0206 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 110 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

In 100 Teilen:

		Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$
M..........	198·5	191·21

Das Aurat ist eine ölige, harzige Fällung, die erst nach längerer Zeit zu erstarren beginnt. Es wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·3220 *g* ließen beim Glühen 0·1188 *g* Gold zurück.
II. 0·3705 *g* ließen beim Glühen 0·1371 *g* Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{17}ON\,HCl + AuCl_3$
	I	II	
Au.........	36·89	37·00	37·12

Das Salz schmilzt von 153 bis 157°.

Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1907.)

Mit der Auffindung des Chinolinsäure-β-Methylesters[1] sind nunmehr alle isomeren Estersäuren der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure bekannt geworden; die Struktur derselben wurde in einer Reihe von Arbeiten, welche ich durchgeführt habe, ermittelt.[2] Die von Wegscheider[3] für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln ließen es nun wünschenswert erscheinen, an den genannten Estersäuren Leitfähigkeitsbestimmungen vorzunehmen, um deren Affinitätskonstanten zu ermitteln und so den Einfluß der Stärke der Carboxylgruppen auf deren Veresterung zu erfahren.

Chinolinsäure-α-Methylester.

Der Ester wurde aus ganz reinem Chinolinsäureanhydrid mit Methylalkohol dargestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gereinigt; der Ester verliert bei 100° sein Kristallwasser und schmilzt dann bei 123°. Zu den Messungen wurde die lufttrockene Substanz verwendet. Das Wasser besaß das spezifische Leitvermögen von $2 \cdot 24 \times 10^{-6}$.

---

[1] Kirpal, Monatshefte für Chemie, *27*, 363 (1906).
[2] Ebenda, *21*, 957 (1900); *23*, 239 (1902); *23*, 929 (1902).
[3] Ebenda, *16*, 142, 144 (1895); *18*, 418, 630 (1897).

$\mu_\infty = 353$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	117·65	33·3	0·260
128	154·82	43·8	0·266
256	195·06	55·2	0·265
512	235·90	66·8	0·262
1024	274·11	77·7	0·264
2048	305·78	86·6	0·273

$k = 0·265$

Die große Übereinstimmung der k-Werte bei den verschiedenen Verdünnungen läßt darauf schließen, daß die verwendete Estersäure von besonderer Reinheit war und daß Verseifung bei kurzem Stehen der Lösung oder bei größerer Verdünnung nicht zu befürchten ist; es war übrigens auch nach 24 stündigem Stehen einer Lösung des Esters von bestimmter Konzentration eine wesentliche Zunahme der Leitfähigkeit nicht zu bemerken.

Chinolinsäure-β-Methylester.

Die Darstellung erfolgte nach der in meiner letzten Abhandlung[1] gegebenen Methode. Zu den Messungen wurde die Substanz wiederholt aus Benzol umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt von 106° und dann über Schwefelsäure getrocknet.

$\mu_\infty = 353$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	91·46	25·9	0·141
128	121·05	34·3	0·140
256	159·30	45·1	0·144
512	196·62	55·7	0·137
1024	236·87	67·1	0·133
2048	274·23	77·7	0·132

$k = 0·138$

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 363 (1906).

Vergleicht man die für Chinolinsäure-α- und β-Methylester gefundenen *k*-Werte mit den von Ostwald gefundenen Konstanten für Pikolinsäure (*k* = 0·003) und Nikotinsäure (*k* = 0·00137), so findet man in gewisser Beziehung eine recht hübsche Übereinstimmung der Zahlenwerte; zur leichteren Übersicht mögen die entsprechenden Formelbilder angeführt werden.

COOH $COOCH_3$ N	$COOCH_3$ COOH N
k = 0·265	*k* = 0·138
COOH N	COOH N
k = 0·00137	*k* = 0·0003

Chinolinsäure-α-Methylester, in welchem sich die freie Carboxylgruppe in β-Stellung befindet, ist entsprechend der größeren Konstante der Nikotinsäure beträchtlich stärker als Chinolinsäure-β-Methylester.

Nach der von Wegscheider[1] vorgeschlagenen Bezeichnungsweise, welche sich aus der Größe der Konstante einer Estersäure ableitet, müßte man den Chinolinsäure-α-Methylester, weil er seine schwächere Carboxylgruppe verestert hat, als *b*-Estersäure und den hiezu isomeren als *a*-Estersäure bezeichnen.

Um den Verlauf der Reaktion zwischen Chinolinsäureanhydrid und Alkohol nochmals zu prüfen, habe ich einen quantitativen Versuch vorgenommen. 4 *g* Chinolinsäureanhydrid, bei 100° getrocknet, wurden in absolutem Methylalkohol in der Kälte gelöst, die Lösung nach einiger Zeit am Wasserbad

---

[1] Berl. Ber., *35*, 4329 (1902).

zur Trockene gebracht, der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und die beim Reiben mit einem Glasstab ausgeschiedene Kristallmasse scharf abgesaugt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden 3·8 *g* reinen Chinolinsäure-α-Methylesters (*b*-Säure) gewonnen. Das entspricht 79% der Theorie. Die Mutterlauge enthält neben geringen Mengen von Chinolinsäure ein Gemisch der beiden isomeren Estersäuren, aus welchen durch Eindampfen und nachherige vorsichtige Behandlung mit Benzol 0·25 *g* Chinolinsäure-β-Methylester (*a*-Säure) gewonnen werden konnte. Über den Verlauf der Reaktion kann demnach kein Zweifel bestehen.

Gemäß den von Wegscheider aufgestellten Esterregeln[1] wäre als Hauptprodukt die *a*-Estersäure zu erwarten, denn der zweite Satz seiner Esterregeln lautet: »Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren wird das stärkere Carboxyl esterifiziert.« Wie Wegscheider zeigen konnte, verlief die Veresterung der Hemipinsäure in diesem Sinne und später hat der aufgestellte Satz durch das Verhalten der Kampfersäure, Hemimellithsäure und der substituierten Phthalsäuren eine Bestätigung erfahren.[2]

Die erste Unregelmäßigkeit zeigte sich bei der Phenylbernsteinsäure,[3] deren Anhydrid mit Alkohol der Hauptmenge nach *b*-Estersäure zu geben schien. Nach Wegscheider's Ansicht ist der Verlauf der Reaktion bei der Veresterung von asymmetrischen Polycarbonsäuren im allgemeinen von zwei Einflüssen bestimmt, von den negativierenden und sterischen Wirkungen der Substituenten. Treten sterische Einflüsse in den Vordergrund, können Abweichungen von dem aufgestellten Satze eintreten.

Eine ähnliche Ausnahme finden wir bei der Homophthalsäure; auch hier wird aus dem Anhydrid und Alkohol der Hauptmenge nach *b*-Estersäure gebildet.[4] Nach den Messungen

---

[1] L. c.

[2] Wegscheider und seine Schüler, Monatshefte für Chemie, *18*, 418 (1897); *20*, 685 (1899); *21*, 638 (1900); *21*, 787 (1900).

[3] Ebenda, *24*, 413 (1903).

[4] Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, *24*, 915 (1903).

von Süss[1] ist die Konstante der Homophthal-*a*-Methylestersäure ($k = 0\cdot00434$) nur wenig verschieden von jener der *b*-Methylestersäure ($k = 0\cdot00764$); es erscheint daher die Annahme verständlich, daß der Einfluß der stärkeren Carboxylgruppe durch die sterische Behinderung zurückgedrängt wird.

Betrachten wir nun die Esterbildung der Chinolinsäure aus ihrem Anhydrid. Die Säure enthält zwei benachbarte Carboxylgruppen und keinen weiteren Substituenten. Wir müssen erwarten, daß bei der Anlagerung von Alkohol an ihr Anhydrid die stärkere Carboxylgruppe begünstigt wird, daß *a*-Estersäure entsteht; wie gezeigt werden konnte, entsteht diese jedoch nur in geringen Mengen, das Hauptprodukt ist *b*-Estersäure. Dieser Reaktionsverlauf ist um so bemerkenswerter, als meine Messungen ergeben haben, daß der Unterschied der Affinitätskonstanten der beiden Estersäuren ein ziemlich beträchtlicher ist.

Das völlige Verschwinden des Einflusses der starken Carboxylgruppe ist eine bemerkenswerte Erscheinung; es erscheint naheliegend, den Grund hiefür im Stickstoff des Kerns zu suchen. Auf die Möglichkeit eines spezifischen Einflusses des Stickstoffes auf die Carboxylgruppen hat schon Wegscheider hingewiesen.[2]

Inwieweit sterische Behinderungen in Betracht zu ziehen sind, wird die Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der Pyridinmonocarbonsäure lehren; Wegscheider[3] beabsichtigt, derartige Messungen in seinem Institute durchführen zu lassen. Dem Ergebnisse derselben ist mit großem Interesse entgegen zu sehen.

Cinchomeronsäure-γ-Methylester.

Dieser Ester entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Cinchomeronsäureanhydrid; zu den Messungen wurde er wiederholt aus Wasser umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet. (Schmelzpunkt 172°.)

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1331 (1905).

[2] Ebenda, *18*, 418 (1897).

[3] Ebenda, *21*, 787 (1900).

$\mu_\infty = 353$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	64·76	18·4	0·0648
128	88·51	25·1	0·0658
256	118·91	33·6	0·0669
512	154·82	43·9	0·0670
1024	195·80	55·4	0·0672
2048	237·70	67·3	0·0675

$k = 0·0665$

Cinchomeronsäure-β-Methylester.

Er entsteht als Hauptprodukt bei der halbseitigen Verseifung einer alkoholischen Lösung des Neutralesters mit Kali. Zur Reinigung wurde er wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert und dann bei 100° getrocknet. (Schmelzpunkt 182°.)

$\mu_\infty = 353$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	65·37	18·6	0·0664
128	88·51	25·1	0·0658
256	118·91	33·6	0·0669
512	154·82	43·9	0·0670
1024	195·01	55·2	0·0665
2048	236·87	67·1	0·0669

$k = 0·0666$

Aus den von Ostwald für Nikotinsäure ($k = 0·00137$) und Isonikotinsäure ($k = 0·00109$) ermittelten Leitfähigkeitswerten läßt sich der Schluß ziehen, daß auch die beiden Carboxylgruppen der Cinchomeronsäure in Bezug auf ihre Dissoziierbarkeit nicht sehr verschieden voneinander sein werden.[1] Durch die von mir gefundenen Zahlen wird die Erwartung übertroffen, die beiden Estersäuren zeigen dieselben *k*-Werte; unter diesen Umständen ist es unmöglich, die von Wegscheider[2] vorgeschlagenen Esterbezeichnungen in diesem Falle anzuwenden.

---

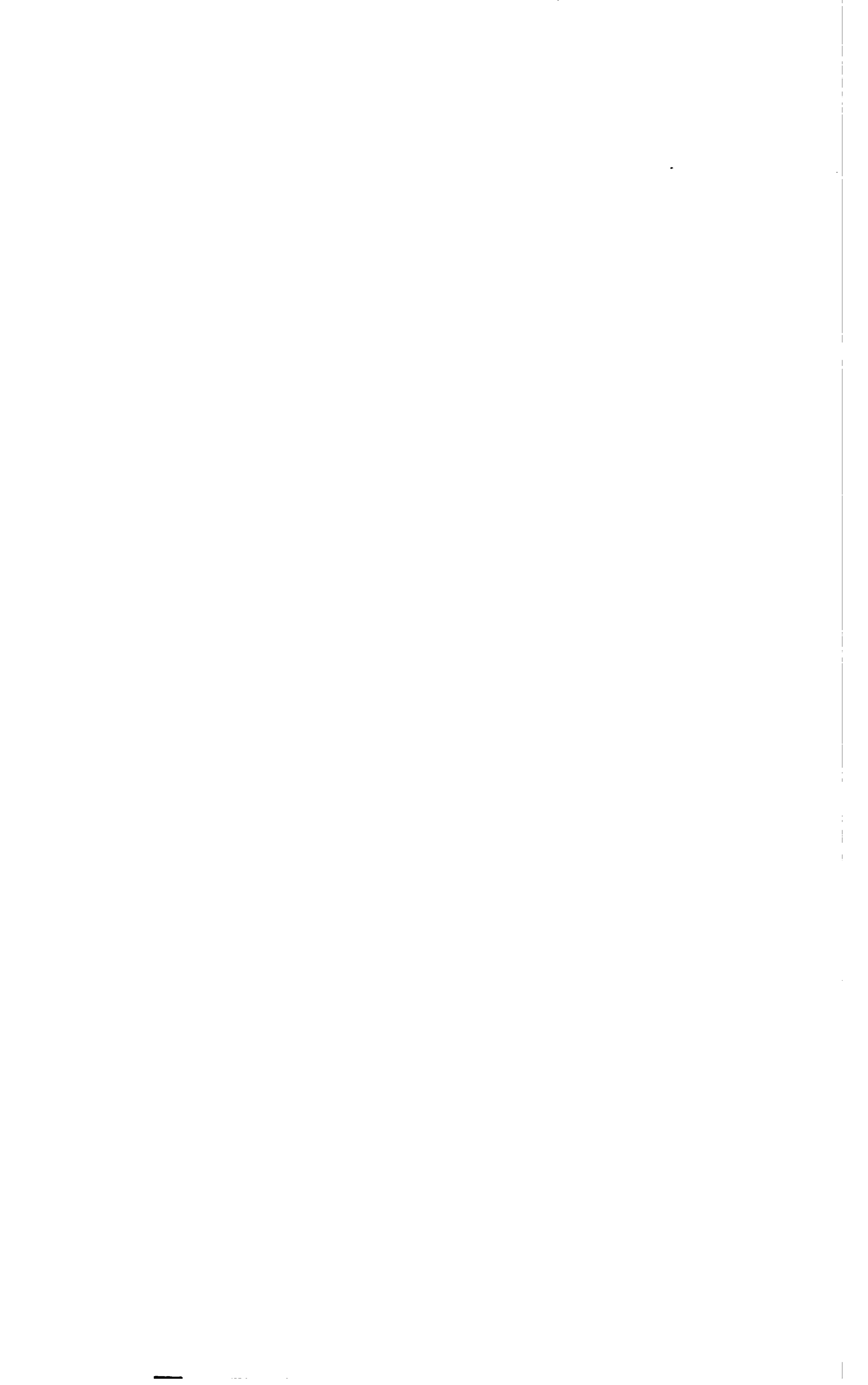
[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *21*, 812 (1900).

[2] Ebenda, *23*, 317 (1902).

Auch bei der Papaverinsäure befinden sich die Carboxylgruppen in γ- und β-Stellung; allein diese sind in Bezug auf ihre Dissoziierbarkeit doch verschieden, da sich in Nachbarstellung zu der einen Carboxylgruppe ein negativer Substituent befindet. Nach Messungen Wegscheider's ist die Konstante der *a*-Methylestersäure 0·39, die der *b*-Methylestersäure 0·61.

Da bei den isomeren Cinchomeronestersäuren die Affinitätskonstanten gleiche Werte besitzen, wäre zu erwarten, daß bei der Aufspaltung ihres Anhydrides gleiche Mengen der beiden Ester entstehen; da dies nicht der Fall ist, müssen demnach auch bei der Cinchomeronsäure andere Konstitutionseinflüsse den Verlauf der Reaktion bei der Esterbildung beeinflussen; es gilt diesbezüglich dasselbe, was bei der Chinolinsäure gesagt wurde.

Ich beabsichtige das Studium der Veresterung der beiden Säuren unter Anwendung anderer Methoden fortzusetzen.



Über das Desamidoglutin

(II. Mitteilung)

von

Zd. H. Skraup,
w. M. k. Akad.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1907.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt,[1] daß, wenn Glutin nach vorhergehender »Desamidierung« mit salpetriger Säure sodann hydrolysiert wird, es Lysin nicht abspaltet, welches aus dem ursprünglichen Glutin bekanntlich entsteht. Aus der »Lysinfraktion« des Kossel-Kutscher'schen Verfahrens ist zwar ein kristallisiertes Pikrat abzuscheiden, welches aber bestimmt kein Lysinpikrat ist. Die Untersuchung dieses neuen Pikrates hat seinerzeit unzweifelhafte Resultate nicht ergeben. Seine Zusammensetzung stimmte am besten auf die Pikrinsäureverbindung einer Aminovaleriansäure, die aus ihm isolierte Aminoverbindung gab dafür Zahlen, die sich für die Oxyaminovaleriansäure berechnen. Es wurde deshalb die Hydrolyse des Desaminoglutins in etwas größerem Maßstabe wiederholt und bei dieser Gelegenheit auch untersucht, ob bei der Desamidierung auch andere Aminoverbindungen, die als Bestandteile des Glutins bekannt geworden sind, eine Veränderung erleiden.

Hiebei hat sich herausgestellt, daß Glycocoll ganz in derselben Menge entsteht, als wenn ganz unveränderte Gelatine hydrolysiert wird, ebenso Leucin und Prolin. Phenylalanin scheint in geringeren Quantitäten, wenn überhaupt, zu entstehen. Ein sichererer Nachweis war infolge eines Unfalles leider nicht möglich. Alanin wurde viel mehr gefunden als E. Fischer für unveränderte Gelatine angibt.

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 653 (1906).

Lysin wurde auch bei dieser zweiten Untersuchung nicht aufgefunden, wohl aber Arginin. Auf Histidin wurde dieses Mal nicht geprüft. Daß es nach der Desamidierung noch auftritt, ist schon in der ersten Mitteilung nachgewiesen worden.

Es läßt sich daher mit einiger Wahrscheinlichkeit noch behaupten, daß die in größerer Menge im Glutin vorhandenen Aminosäuren derart gebunden sind, daß sie von salpetriger Säure nicht angegriffen werden können, daß ganz dasselbe vom Histidin und für das Arginin, nicht aber, wie schon in der ersten Mitteilung nachgewiesen worden ist, vom Lysin gilt, das Lysin also in besonders exponierter Stellung vorhanden sein muß. Und dieser Nachweis hat darum allgemeinere Wichtigkeit, weil er in ähnlicher Weise auch beim Caseïn und Ovalbumin gemacht worden ist. Es war von Wichtigkeit, festzustellen, in welche Verbindung das Lysin bei der »Desamidierung« übergeht, da hiedurch ein Aufschluß zu gewinnen war, wie das Lysin im Glutin gebunden ist.

Die eine Möglichkeit, daß das Lysin nur an seinem Carboxyl anhydrisiert sei, ist wohl deshalb unwahrscheinlich, weil dann angenommen werden könnte, daß die beiden Aminoreste bei der Desamidierung mit salpetriger Säure durch Hydroxyl ausgetauscht werden und bei der Hydrolyse dann eine Dioxycapronsäure auftritt. Da sich aber gezeigt hat, daß mehr als Spuren durch Extraktion mit Äther nicht auszuziehen sind, ist diese Annahme zu verlassen.

Wäre das Lysin mit beiden Aminogruppen gebunden, wäre eine Zerstörung durch salpetrige Säure überhaupt schwer zu erklären. Diese ist aber verständlich bei der Annahme, daß eine der Aminogruppen gebunden, die andere aber als solche frei vorhanden ist. Die salpetrige Säure könnte dann die letztere in Hydroxyl umwandeln und es sollte dann nach der Hydrolyse anstatt Lysin die Oxyaminocapronsäure nachzuweisen sein. Diese ließ sich auch dieses Mal nicht konstatieren; das Pikrat, welches an Stelle des Lysinpikrates auftritt und nach sorgfältiger Reinigung analysiert wurde, enthält sicher keine Aminoverbindungen mit 6 Kohlenstoffatomen, sondern nur solche mit 5 Atomen.

Von diesen wurde eine Oxyaminovaleriansäure und eine Verbindung isoliert, von welcher es nicht ganz sicher ist, ob sie eine Aminovaleriansäure oder ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure ist, wenn auch ersteres wahrscheinlicher ist.

Man könnte nun annehmen, daß diese, insbesondere die erste, aus dem Arginin entstehen. Indeß hat sich bei beiden Untersuchungen gezeigt, daß das Arginin nach der Desamidierung eine merkliche Abnahme nicht zeigt, während das neue Pikrat in relativ recht erheblicher Menge auftritt und deshalb ist die Möglichkeit vorhanden, daß im Glutin außerhalb des Argininrestes eine Diaminovaleriansäure vorhanden ist, welche durch Einwirkung der salpetrigen Säure im Sinne der früheren Betrachtungen verändert worden ist.

Die letzte Möglichkeit, die in dem Pikrat, welches aus desamidiertem Glutin dargestellt worden ist, enthaltenen Aminoverbindungen entständen schon aus dem unveränderten Glutin und wären bisher übersehen worden, halte ich am wenigsten für wahrscheinlich. Es sollen aber Versuche angestellt werden, darüber Aufschluß zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Die Desamidierung erfolgte in derselben Art, wie es seinerzeit beschrieben wurde.[1] Verarbeitet wurde 1 *kg* Gelatine in 10 Anteilen. Diesmal wurde sehr heftiges Schäumen beobachtet; der Schaum nahm meist mehr als den doppelten Raum der Flüssigkeit ein.

Nach dem Erhitzen am Wasserbade wurde noch warm auf Ammoniumsulfat gegossen, für je 1 *l* Flüssigkeit 700 *g*. Das abgeschiedene Harz wurde noch warm mit der Hand ausgeknetet, vereinigt in 4 *l* Wasser warm verteilt und sodann 1600 *g* Sulfat eingetragen, die Abscheidung wieder mit der Hand vereinigt und noch warm durchgeknetet, in Wurstform gebracht und durchgedreht.

Die Masse, die in der Wärme sich wie Kautschuk zieht, kalt aber erhärtet, wog 1500 *g* und enthielt nach einer

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 654 (1906).

Probetrocknung 1023 *g* Trockensubstanz, von welcher 150 *g* Ammoniumsulfat sind, also rund 900 *g* Desamidoglutin. Sie wurde in der vierfachen Menge Salzsäure durch 11 Stunden am Wasserbade erwärmt, im Vakuum eingedampft, in 3 *l* Alkohol gelöst, ohne Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt, wobei 125 *g* Ammoniumsulfat ausfielen, und nach dessen Entfernung am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Dabei fielen wieder 25 *g* Ammoniumsulfat aus. Nach dem Abkühlen und Einimpfen fiel Glycocollesterchlorhydrat aus (trocken 260 *g*). Genau dieselbe Menge hat Emil Fischer aus unverändertem Leim erhalten. Das Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup gedampft, der Rückstand mit 2·5 *l* absolutem Alkohol wieder verestert.

Beim Impfen fiel vom Glycocollester so gut wie nichts mehr aus.

Die alkoholische Lösung wurde nach Emil Fischer auf die Ester verarbeitet. Bei der Destillation der Ester bei 12 *mm* Druck wurden folgende Fraktionen erhalten, welchen ich die von Fischer, Levene und Aders mitgeteilten Estermengen aus dem Glutin selber beifüge.

1.	— 55°	....12 *g*	44 *g*
2.	55— 80	99	104
3.	80—100	38	36
4.	100—130	26	38
5.	130—160	 4	20

Im Fraktionierkolben blieben 117 *g* zurück. Fischer und seine Mitarbeiter fanden 125 *g*.

Ein Vergleich zwischen den Zahlenreihen zeigt, daß mit Ausnahme der ersten und letzten Fraktion der Estergemische vollständige Übereinstimmung besteht.

Schon daraus kann man schließen, daß die als Ester isolierbaren Aminoverbindungen durch die Desamidierung nicht merklich verändert worden sind.

Die Verseifung der Esterfraktionen erfolgte nach Fischer.

Fraktion 1. Beim Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion nach 3 Stunden verschwunden. Nach dem Konzentrieren kristallisierten 0·3 *g* aus. Fp. 273°.

Nach der Analyse liegt Alanin vor.

0·1175 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·1745 *g* CO_2 und 0·0861 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_7O_2N$	Gefunden
C	40·24	40·50
H	7·91	8·19

Fraktion 2. Beim Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion nach 7 Stunden verschwunden.

Nach dem Erkalten waren 4 *g* Leucin auskristallisiert, die, aus heißem Wasser mit Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert, bei 274 bis 275° schmolzen. Aus dem ersten Filtrat kristallisierten nach starkem Konzentrieren 23 *g* aus, die dem Ansehen nach Leucin waren; die von ihnen abgesaugte Flüssigkeit hinterließ eingedampft 48 *g* Substanz. Sie wurde mit der vergleichbaren Substanz aus der Esterfraktion 3 verarbeitet.

Aus der ersten Leucinkristallisation wurde das Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0·2262 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0535 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	19·64	19·39

Emil Fischer und seine Mitarbeiter haben aus der Fraktion 2 aus ursprünglichem Glutin im ganzen 73 *g* Substanz erhalten. Die desamidierte Gelatine gab 75 *g*.

Fraktion 3 (80 bis 100°).

Erst nach siebenstündigem Kochen mit Wasser war die alkalische Reaktion verschwunden. Nach längerem Stehen kristallierten 2 *g* aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser war der Schmelzpunkt 278°. Die Analyse des Kupfersalzes gab auf Leucin stimmende Werte.

0·1810 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0443 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cu	19·64	19·55

Das Filtrat der Leucinkristallisation gab auf die Hälfte konzentriert wieder 4 *g* Kristalle, die Mutterlauge beim voll-

ständigen Eindampfen 16 *g* Rückstand, der, wie schon erwähnt, mit dem aus Fraktion 2 vereinigt verarbeitet wurde.

Die vereinigten Rückstände wurden dreimal mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols ausgekocht. Die letzten zwei Auskochungen hinterließen verdampft nur sehr wenig Substanz. In Alkohol unlöslich blieben 28 *g* Rohleucin, aus den alkoholischen Extrakten hinterblieben 35 *g*, die in absolutem Alkohol fast völlig löslich waren.

Sie wurden in Wasser gelöst mit Kupferoxyd heiß gesättigt. Nach dem Konzentrieren fielen tiefblaue Kristalle aus. Das Filtrat hinterließ vollständig eingedunstet 48 *g*. Beim Auskochen mit Alkohol blieben 12 *g* racemisches Prolinkupfer ungelöst. Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel beim Abkühlen noch eine kleine Menge aus und weitere 4·5 *g* blieben ungelöst, als wieder eingetrocknet und mit Alkohol wieder extrahiert wurde.

Aus der alkoholischen Lösung wurden nach Entfernung des Kupfers und Eindampfen 16 *g* Rückstand erhalten, der das aktive Prolin enthalten sollte. Es gelang seine Kristallisation nicht.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat lieferte zunächst kleine Mengen von Diphenylharnstoff (Fp. 226 bis 228°). Die Phenylisocyanatverbindung des Prolins fiel zuerst harzig aus, wurde aber beim Erwärmen mit Salzsäure kristallinisch und völlig weiß. Es gelang nicht, den Schmelzpunkt durch Umkristallisieren über 136 bis 137° (unkorrigiert) zu erhöhen. Als Schmelzpunkt ist 143° angegeben.[1]

0·1537 *g* gaben 0·3765 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2$	Gefunden
C	66·67	66·80
H	5·57	5·73

Das racemische Prolinkupfer wurde aus Wasser umkristallisiert und in schön tiefblauen Kristallen erhalten.

---

[1] Vielleicht liegt dies daran, daß infolge einer Wasserkalamität das Konzentrieren der Lösungen im Vakuum unausführbar gewesen ist.

0·6455 *g* bei 110° getrocknet (0·0704 *g* Verlust) gaben 0·1561 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2Cu+2H_2O$	Gefunden
H_2O	10·99	10·91
Cu	19·40	19·31

Die vereinigten Fraktionen von Rohleucin, welche bei dem Nachweis von Prolin in Alkohol zurückblieben, im ganzen 52 *g*, gaben aus Wasser umkristallisiert zunächst 3 *g*, dann eine zweite Kristallisation von 10 *g*, die beide in das Kupfersalz übergeführt wurden. Das aus der ersten Kristallisation gab Werte, die zwischen jenen von Leucin und Aminovaleriansäure liegen, das Kupfersalz der zweiten Kristallisation stimmte sehr annähernd für Alanin. Auch aus der Mutterlauge der zweiten Kristallisation wurde ein Kupfersalz erhalten, welches dem Alaninkupfer glich.

Die Hauptmenge des Rohleucins dürfte also Alanin sein. Nimmt man an, daß nur die Hälfte Alanin ist, dann würde sich für desamidierte und demnach auch für unveränderte Gelatine ein viel höherer Prozentgehalt an Alanin berechnen, als E. Fischer angegeben hat.

Fraktion 4 (100 bis 130°), wurde mit Ätzbaryt verseift. Das ausgeschiedene pulverige Barytsalz gab mit Schwefelsäure zerlegt eine Kristallisation von 0·5 *g*, welche die Eigenschaften der Asparaginsäure hatte. Eine Analyse war nicht möglich, da das Präparat bei dem Umzug von Graz nach Wien in Verlust geriet. Das Filtrat des Barytsalzes roch stark nach Pilzen. Im Wasserdampfstrom ging eine kleine Menge eines basischen Körpers über, der Träger dieses Geruches ist. Schon 1 *cm*³ NHCl übersäuerte das Destillat.

Als der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und dann zum Sirup gedampft wurde, schieden sich nach längerem Stehen Kristalle aus, die vorläufig nicht untersucht wurden.

Fraktion 5. Bei Fraktion 5 allein besteht ein Unterschied in den Mengen, je nachdem unveränderte oder desamidierte Gelatine verwendet wird. Es wäre deshalb von Wichtigkeit gewesen, festzustellen, ob Phenylalanin auch aus desamidierter

Gelatine entsteht, und weiter deshalb, weil aus desamidiertem Caseïn Tyrosin nicht abzuscheiden war. Leider ist auch dieses Präparat abhanden gekommen.

Untersuchung des nicht ätherlöslichen Teiles.

Die von den Estern durch Ausschütteln befreite dickbreiige Masse wurde mit Salzsäure übersättigt. Es empfiehlt sich, die alkalische Masse in Salzsäure einzutragen und nicht verkehrt.

Es wurde in üblicher Weise das Chlorkalium abgeschieden, der alkoholische Extrakt nach längerem Erwärmen mit Wasser mit Phosphorwolframsäure gefällt. Hiezu waren 2500 *g* notwendig.

Das sofort erstarrende braune Harz wurde mit fünfprozentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen und enthielt nach einer Probetrocknung 1610 *g* Trockensubstanz. Feucht stark abgepreßt wog es 2570 *g*.

Der Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, mit Baryt zersetzt und lieferte beim Eindampfen 87 *g* eines alkalisch reagierenden dicken Sirups. Er wurde in 250 cm^3 Weingeist von 50 % gelöst und mit einer Lösung von 180 *g* Pikrinsäure in 1800 cm^3 Alkohol versetzt. Beim Erkalten fiel ein Gemisch von Harz mit etwas Kristallen aus.

Die vom Harz abgegossene Lösung wurde eingedampft, wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Der Ätheralkohol, abgegossen und verdampft, gab reichliche Mengen des in der ersten Mitteilung schon beschriebenen charakteristischen Pikrates. Roh 27 *g*.

Weitere kleinere Mengen wurden durch systematisches Aufarbeiten seiner Mutterlaugen und etwa wieder 27 *g* dadurch erhalten, daß die erste harzige Fällung, die durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure ausgefallen war, wiederholt in wenig Wasser gelöst, mit viel Alkohol ausgefällt und das in Lösung Verbliebene wieder durch Äther gefällt, der Ätheralkohol verdampft und wie oben schon erwähnt weiter verfahren wurde.

Bei diesem sehr umständlichen Verfahren wurden fast alle Fraktionen schließlich zur Kristallisation gebracht und außer dem schon erwähnten, in Wasser und Alkohol relativ leicht

löslichen kristallisierten Pikrat noch andere isoliert, die in Alkohol und Wasser wesentlich schwerer löslich sind. Die Hauptmenge von diesen nimmt zweifellos das Pikrat des Arginins ein.

Eine der in Alkoholäther unlöslichen Fraktionen wurde beim Umkristallisieren aus Wasser in schönen Kristallen erhalten.

0·1809 *g* gaben 0·2387 *g* CO_2 und 0·0724 *g* H_2O.
0·2073 *g* gaben 45·2 *cm³* N. $t = 19 \cdot 2°$, $B = 732$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{17}N_7O_9$	Gefunden
C	35·70	35·99
H	4·24	4·47
N	24·36	24·55

Der Schmelzpunkt des Pikrates war 206°; es ist in Wasser viel leichter als in Alkohol löslich.

In kleinerer Menge wurde auch ein bisher nicht beobachtetes Pikrat erhalten, das sich durch seine hellgelbe Farbe auszeichnet. Die Untersuchung dieser zahlreichen Nebenfraktionen wurde dadurch sehr erschwert, daß ihnen Kalium und Baryumpikrat beigemischt war.

Das in größerer Menge isolierte Pikrat, von dem schon in der ersten Mitteilung die Rede war, wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, von dem es zur Lösung in der Hitze etwas mehr als die dreifache Menge braucht, in der Kälte aber recht schwer gelöst wird. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden als früher angegeben ist, nämlich 153 bis 155°. Analysiert wurde das einmal und das viermal aus Alkohol umkristallisierte Präparat und eine aus den alkoholischen Mutterlaugen wieder gewonnene Fraktion und hiezu im Vakuum bei 100° getrocknet.

0·2124 *g* gaben 0·2964 *g* CO_2 und 0·0708 *g* H_2O.
0·2114 *g* gaben 0·2964 *g* CO_2 und 0·0698 *g* H_2O.
0·2210 *g* gaben 0·3084 *g* CO_2 und 0·0735 *g* H_2O.
0·2265 *g* gaben 31 *cm³* N, $t = 18°$, $B = 739$ *mm*.
0·2220 *g* gaben 32 *cm³* N, $t = 19 \cdot 5°$, $B = 730 \cdot 5$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
C..........	38·06	38·24	38·06
H..........	3·72	3·78	3·72
N..........	15·61	16·17	—

Aus diesen Zahlen berechnen sich zwanglos nur die Formeln $C_{11}H_{14}N_4O_9$ und $C_{12}H_{16}N_4O_{10}$, welche sich für die Pikrate der Aminovaleriansäure und der Oxyaminocapronsäure berechnen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Mittel gefunden
	$C_{11}H_{14}N_4O_9$	$C_{12}H_{16}N_4O_9$	
C..........	38·12	38·27	38·12
H..........	4·87	4·28	3·71
N..........	16·22	14·92	15·79

Die Zerlegung des Pikrates mit Schwefelsäure zeigte, daß trotz der guten Übereinstimmung der Analysen, die mit den verschiedensten Fraktionen ausgeführt worden waren, vermutlich doch ein Gemenge vorliegt.

Hiebei wurde zunächst das Pikrat (1) verwendet, welches aus dem ersten Alkoholätherextrakt isoliert war, und späterhin das Pikrat (2), welches durch weitere Aufarbeitung der alkoholschwerlöslichen Harze erhalten wurde. Letzteres zeigte in Schmelzpunkt und Löslichkeit keinerlei Abweichung und wurde deshalb nicht analysiert.

Pikrat (1). 14*g* wurden in 80*g* heißem Wasser gelöst, 150cm^3 $^1/_2$ normaler H_2SO_4 zugefügt, in Eis abgekühlt und von ausgeschiedener Pikrinsäure abgesaugt. Das Ausschütteln der noch gelösten Pikrinsäure mit einer Lösung von Naphtalin in Äther, das gelegentlich empfohlen worden ist, erwies sich nicht vorteilhaft, da die schwerlösliche Pikrinsäureverbindung des Naphtalins ausfällt, die auf Zusatz von Xylol zum Äther indes in Lösung geht. Die sechsmal extrahierte wässerige Lösung wurde mit $^1/_2$ normalem $Ba(OH)_2$ genau ausgefällt, sodann zur Kristallisation gedampft, wobei starke Dunkelfärbung, dieses Mal aber alkalische Reaktion nicht zu bemerken war.

Es wurde schon bei der früheren Untersuchung beobachtet, daß die leicht kristallisierenden Anteile ein in Wasser mäßig, in Weingeist fast nicht lösliches Kupfersalz gaben, während die nicht kristallisierenden zwar Kupferoxyd auch lösen, die hiebei entstehende amorphe Masse aber in starkem Weingeist viel leichter löslich ist.

Ein Versuch, dieses verschiedene Verhalten zur Trennung zu benützen, mißlang. Auch bei fraktioniertem Fällen, beziehlich Lösen mit Alkohol und Äther gelang es niemals, kristallisierende Kupfersalze abzuscheiden.

Deshalb blieb nichts übrig, als die wässerige Lösung der Aminoverbindung durch partielles Eindampfen aufzuarbeiten.

Es wurde bis zur Kristallisation gedampft, dann das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und nach einigem Stehen filtriert. Das Filtrat, weiter so behandelt, gab noch zwei weitere Kristallisationen. Die Hauptmenge blieb sirupös. Nach dem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 254° und nicht weiter.

Aus dem Pikrat (2) entstand in derselben Weise eine Aminoverbindung von ganz denselben Eigenschaften, aber vom Schmelzpunkt 264°.

Aminosäure Fp. 254°. Im Vakuum bei 110° getrocknet.

0·1440 *g* gaben 0·2430 *g* CO_2 und 0·0926 *g* H_2O.
0·1154 *g* gaben 10·9 *cm*³ N, $t = 20·7°$, $B = 730·5$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_5H_{11}NO_3$	$C_6H_{13}NO_3$	
C	45·08	48·95	46·02
H	8·32	8·90	7·19
N	10·55	9·54	10·53

Durch Kochen mit Kupferoxyd wurde sowohl aus der Säure vom Fp. 254° sowie der vom Fp. 264° das Kupfersalz bereitet, welches im heißen Wasser sehr leicht, im kalten viel schwerer, in Weingeist nicht löslich und tief dunkelblau gefärbt ist und in tafelförmigen Kristallen anschießt. Es kristallisiert wasserfrei.

0·1952 *g* gaben 0·2613 *g* CO_2, 0·0899 *g* H_2O und 0·0505 *g* CuO.
0·2461 *g* gaben 0·3257 *g* CO_2, 0·1092 *g* H_2O und 0·0652 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_5H_{10}NO_3)_2Cu$	$(C_6H_{12}NO_3)_2Cu$		
C	36·60	40·49	36·51	36·09
H	6·14	6·75	5·15	4·96
N	19·40	17·80	20·67	21·07

Die ermittelten Zahlen zeigen in Übereinstimmung mit denen der ersten Mitteilung, daß eine Oxyaminovaleriansäure vorliegt, während auch dieses Mal nach der Zusammensetzung des Pikrates, aus welchem jene abgeschieden worden ist, eher eine Aminovaleriansäure zu erwarten gewesen wäre.

Von der Oxyaminosäure läßt sich nicht viel mehr als etwa 15% des Gewichtes der Pikrinsäure kristallisiert abscheiden, während diese 44% Aminoverbindungen liefern sollte. Der größte Teil der Aminoverbindungen geht daher in die wässerig alkoholischen Mutterlaugen über.

Aus diesen läßt sich eine zweite Aminoverbindung abscheiden, wenn sie ganz zur Trockene gedampft mit absolutem Alkohol übergossen werden. Es bleiben dann Kristalle ungelöst, deren Mutterlauge bei gleicher Behandlung noch weitere Mengen liefert. Diese lassen sich derart umkristallisieren, daß die wässerige Lösung fast völlig verdampft und mit absolutem Alkohol vermischt wird.

Die verschiedenen Fraktionen zeigten übereinstimmend den Schmelzpunkt 217 bis 218° unkorr. und waren zum Unterschied von der Oxyaminovaleriansäure in Weingeist von 50% sehr leicht löslich. Auch sie reagierten auf Lackmus nicht.

Zwei verschiedene Fraktionen gaben bei der Analyse dieselben Zahlen. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0·1328 *g* gaben 0·2514 *g* CO_2 und 0·0993 *g* H_2O.
0·1298 *g* gaben 0·2432 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.
0·1193 *g* gaben 12·3 *cm*³ N, $t = 18°$, $B = 748$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_5H_{11}NO_2$	$C_5H_9NO_2$		
C	51·23	52·13	51·63	51·10
H	9·46	7·87	8·36	7·69
N	11·99	12·20	11·93	—

Die Analysen stimmen ebenso gut auf eine Aminovaleriansäure wie auf ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure, beziehlich das Diketopiperazinderivat. Gegen das letztere spricht der Umstand, daß die Verbindung ein gut kristallisierendes Kupfersalz gibt.

Nebenbei bemerkt, gab die hier erwähnte Oxyaminovaleriansäure, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend erwärmt, diese dann mit Baryt genau ausgefällt wurde, in das Kupfersalz verwandelt, nicht mehr das schön kristallisierte, sondern ein gummöses Kupfersalz. Die Aminovaleriansäure hingegen gab das gut kristallisierende Kupfersalz auch dann, nachdem sie mehrere Stunden mit Barytwasser erwärmt worden war.

Bei einem Teile dieser Untersuchung bin ich von Herrn phil. cand. V. Neustetter unterstützt worden, dem ich auch an dieser Stelle danke.

Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen

(II. Mitteilung)

von

Moritz Kohn und **Jakov Giaconi.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. März 1907.)

Die in der ersten Mitteilung[1] veröffentlichten Beobachtungen haben uns voraussehen lassen, daß auch das α-Isomethylheptenon, das bekanntlich durch Kondensation von Isovaleraldehyd und Aceton in alkalischer Lösung entsteht, sich mit Methylamin unter Bildung einer Ketonbase verbinden könnte. Wir haben tatsächlich festgestellt, daß Addition von Methylamin an das α-Isomethylheptenon erfolgt. Die Annahme, daß bei der Addition der Methylaminrest in β-Stellung zum Carbonyl tritt, ist gerechtfertigt durch das Verhalten der Derivate des durch Reduktion aus dem entstandenen Aminoketon gewinnbaren Aminoalkohols, des 2-Methyl-4-Methylamino-Heptanol (6), das völlig dem Verhalten der Abkömmlinge des Methyldiacetonalkamins gleicht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.\underset{\underset{CH.CO.CH_3}{\parallel}}{CH} + CH_3NH_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.\underset{\underset{CH_2.CO.CH_3.}{|}}{CH}.NHCH_3$$

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, *24*, 614 (1903).

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3.}{\underset{|}{CH}}.NHCH_3$$

Die sekundäre Natur des Aminoalkohols wurde durch Methylierung und durch die Darstellung des Nitrosamins bewiesen. Von dem Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$ wurden noch folgende Derivate hergestellt:

Eine wässerige Lösung von Formaldehyd reagiert mit dem Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$ unter Bildung eines Tetrahydrometaoxazinderivates:[1]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{\underset{|}{CH}}.NHCH_3 + HCHO =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2.CH \begin{matrix} & N(CH_3) & \\ \diagup & & \diagdown \\ | & & CH_2 \\ H_2C & & O \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH(CH_3) & \end{matrix} + H_2O.$$

Die entstandene Verbindung ist eine tertiäre Base, die keine freie Hydroxylgruppe mehr enthält. Sie addiert Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Chlorkohlensäureester[2] reagiert mit dem Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$ unter Bildung eines Carbaminsäureesters, der durch innere Kondensation unter Abspaltung von Alkohol in das Lacton der betreffenden Carbaminsäure übergeht:[2]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{\underset{|}{CH}}.N \!\! < \begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2\, CH \begin{matrix} & N(CH_3) & \\ \diagup & & \diagdown \\ | & & CO \\ H_2C & & O \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH(CH_3) & \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, *25*, 819 u. f. (1904).

[2] M. Kohn, ebenda, *26*, 939 u. f. (1905).

Äthylenoxyd[1] reagiert mit einer wässerigen Suspension des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$ unter Bildung eines basischen Glykols:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.\underset{|}{CH}.NHCH_3 + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O = \\ \qquad\qquad\qquad CH_2.CHOH.CH_3 \end{array}$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3.}{\underset{|}{CH}}.\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}} - CH_2.CH_2.OH$$

$C_9H_{21}NO$ liefert, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, das Bromhydrat des 6-Brom-4-Methylamino-2-Methylheptans:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.\underset{\displaystyle CH_2.CHBr.CH_3,}{\underset{|}{CH}}.NHCH_3.HBr$$

das allerdings nur in Form eines braunen Sirups vorlag, der aber dennoch das erwartete Produkt darstellte, da sich aus ihm durch Behandlung mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine flüssige, einsäurige, tertiäre Base $C_9H_{19}N$ gewinnen ließ, die als *N*-α-Dimethyl-γ-Isobutyltrimethylenimin erkannt wurde; denn die tertiäre Natur ging aus dem Verhalten gegen Jodmethyl und aus dem Fehlen der für sekundäre Amine charakteristischen Reaktionen hervor:[2]

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH\;.\;NCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; |\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\; CH_2.CH.CH_3. \end{array}$$

Dieses Imin addiert sehr heftig Jodmethyl und das Additionsprodukt gibt, mit feuchtem Silberoxyd digeriert, ein

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, *26*, 939 u. f. (1905).

[2] M. Kohn, Annalen, Bd. 351.

Ammoniumhydroxyd, das bei der Behandlung mit 50prozentiger Kalilauge unter Wasserabspaltung eine tertiäre Base $C_{10}H_{21}N$ von ungesättigtem Charakter liefert, für die folgende vier Formeln in Betracht kommen:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH.CH_2.CH.N(OH)\!<\!\frac{CH_3}{CH_3} \quad (CH \text{ und } N \text{ verbunden durch } CH_2.CH.CH_3)\,.$$

I: $(CH_3)_2>CH.CH_2.CH(CH{=}CH.CH_3).N<(CH_3)_2$

II: $(CH_3)_2>CH.CH_2.CH(CH_2.CH{=}CH_2).N<(CH_3)_2$

III: $(CH_3)_2>CH.CH{=}CH \quad N<(CH_3)_2$ (CH und N verbunden durch $CH_2.CH.CH_3$)

IV: $(CH_3)_2>CH.CH_2.CH \quad N<(CH_3)_2$ (CH $\|$ CH—CH.CH_3, N an CH gebunden).

Die aus dem Jodmethyladditionsprodukt dieser ungesättigten Base durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd entstehende Ammoniumbase spaltet sich bei der trockenen Destillation in Wasser, Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, für den sich folgende vier Formeln aufstellen lassen:

a) $(CH_3)_2>CH.CH{=}CH(CH{=}CH.CH_3)$

b) $(CH_3)_2>CH.CH_2.CH{=}C{=}CH.CH_3$

c) $(CH_3)_2>CH-CH{=}CH(CH_2.CH{=}CH_2)$

d) $(CH_3)_2>CH.CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$.

Doch wird es erst einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, die Struktur des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} und damit auch die der ungesättigten Base aufzuklären.

Einwirkung von Methylamin auf α-Isomethylheptenon.

Das α-Isomethylheptenon wurde nach den Angaben von Tiemann und Tigges[1] dargestellt.

110 *g* α-Isomethylheptenon wurden mit 100 *g* einer 33prozentigen wässerigen Lösung von Methylamin (die äquivalente Menge ist 82 *g*) in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Nach kurzem Schütteln war Mischung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit erfolgt, die dann 5 Stunden bei —10 bis —20° C. stehen gelassen wurde. Schließlich wurde sie mit stark verdünnter Salzsäure bei guter Kühlung neutralisiert und bei —4 bis —6° mit 1·5 *kg* vierprozentigen Natriumamalgams reduziert, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure stets sauer gehalten wurde. Sie wurde durch Filtrieren von den harzigen Verunreinigungen befreit und auf dem Wasserbade eingeengt, die Base mit festem Kali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und eingedampft, die neuerlich mit Ätzkali in Freiheit gesetzte Base in Äther aufgenommen und über festem Kali getrocknet. Da bei einer Destillation unter Atmosphärendruck ein konstanter Siedepunkt nicht beobachtet werden konnte — wahrscheinlich infolge teilweiser Zersetzung — wurde eine Fraktionierung unter vermindertem Drucke vorgenommen.

Hiebei ging der Aminoalkohol bei 106 bis 107° unter einem Drucke von 16 *mm* als farbloses Liquidum über, das sich an der Luft gelblich färbt, gewürzartigen, an α-Isomethylheptenon erinnernden Geruch zeigt, schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Äther ist. Die Ausbeute betrug 83 *g*.

0·2098 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5214 *g* Kohlensäure und 0·2477 *g* Wasser.

---

[1] Berl. Ber., *33*, 561.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{21}NO$
C	67·78	67·82
H	13·12	13·32

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0538 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 362 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{21}NO$
M	157·5	159·25

Das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz sind harzig.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

6 *g* Aminoalkohol wurden in Methylalkohol gelöst, mit einer 3 Molekülen entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Methylalkohol und das nicht in Reaktion getretene Jodmethyl wurden abdestilliert.

Der Destillationsrückstand, ein bräunlicher Sirup, wurde mit starker Kalilauge zerlegt. Hiebei fiel eine weiße, feste Substanz aus, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Sie wurde dann in Wasser gelöst, mit Chlorsilber entjodet und mit Goldchloridlösung versetzt, wobei sich das Aurichlorat voluminös ausschied. Die Fällung wurde in heißem Wasser gelöst und es schied sich das Golddoppelsalz beim Abkühlen in glänzenden gelben Schüppchen aus.

0·3456 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1290 *g* metallisches Gold zurück.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{20}NO.CH_3.CH_3Cl)AuCl_3$
Au	37·33	37·39

Das Aurichlorat schmilzt bei 120° zu einem rötlichem Öle.

Nitrosoverbindung des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$.

2 *g* Aminoalkohol wurden bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die schwach getrübte Lösung wurde durch Ausäthern von der geringen harzigen Verunreinigung befreit, hierauf mit einem Überschusse von Natriumnitritlösung versetzt und auf lebhaft siedendem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit milchig und es schieden sich dunkelgelbe Öltropfen an der Oberfläche aus, die in gereinigtem Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verjagen des Äthers blieb das Nitrosamin einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen.

0·2011 *g* Substanz lieferten 26 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}N_2O_2$
N	14·61	14·91

Überführung des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$ in ein Tetrahydrometaoxazinderivat.

Zum frisch destillierten Aminoalkohol wurde die äquivalente Menge Formaldehyd in Form der ungefähr 38prozentigen wässerigen Lösung tropfenweise hinzugefügt. Hiebei trat schwache Erwärmung auf. Das Gemisch blieb über Nacht stehen.

Die Flüssigkeit wurde mit Pottasche gesättigt, die abgeschiedene Base in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers einer Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen.

Die Base ging unter einem Drucke von 13 *mm* bei 83·5 bis 84° über.

Sie ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem Geruche, reagiert alkalisch, ist löslich in Alkohol und Äther.

0·2280 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5853 *g* Kohlensäure und 0·2522 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
C	70·01	70·07
H	12·29	12·39

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0483 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 256 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	171·7	171 25

Die salzsaure Lösung der Base lieferte, mit Goldchloridlösung versetzt, einen lichtgelben, voluminösen Niederschlag.

0·3182 *g* vakuumtrockener Substanz ließen beim Glühen 0·1225 *g* metallisches Gold.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.HCl).AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Das Golddoppelsalz verfärbt sich bei 130° und schmilzt bei 134° unter Aufschäumen. Das Chloroplatinat schied sich sogleich nach dem Zusatze von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in orangeroten Nadeln aus.

0·5564 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1437 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.NCl)_2PtCl_4$
Pt	25·83	25·90

Das Pikrat schied sich beim Zusatze einer wässerigen Pikrinsäurelösung zur wässerigen Suspension der Base ölig aus.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{10}H_{21}NO$.

2 *g* Base wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl versetzt. Es trat sofort die Reaktion unter Bildung einer weißen festen Masse und lebhafter Erwärmung ein, doch wurde noch über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Waschen mit Äther vom unangegriffenen Jodmethyl befreit, dann in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Wasserbade entjodet und die vom gebildeten Jodsilber und überschüssigen Chlorsilber abfiltrierte wässerige Lösung des Chlormethylates eingeengt.

Ein Teil der Lösung wurde mit Goldchloridlösung im Überschusse versetzt, worauf sich das Golddoppelsalz in Form eines Kleisters ausschied, der aber nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte.

0·5295 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1990 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.CH_3Cl).AuCl_3$
Au	37·58	37·55

Das Aurichlorat schmilzt bei 123 bis 124° unter Zersetzung.

Der andere Teil der Lösung des Chlormethylates wurde mit Platinchloridlösung im Überschusse versetzt. Das Chloroplatinat schied sich nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form großstrahliger Drusen von rötlicher Farbe aus.

0·3435 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0869 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt............	24·94	24·97

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 134 bis 135°.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

Zu einer ätherischen Lösung frisch destillierten Aminoalkohols (1 Molekül) wurde unter Kühlung $^1/_2$ Molekül Chlorkohlensäureester, ebenfalls in Äther gelöst, langsam hinzugefügt. Das ausgeschiedene Chlorhydrat wurde mit Wasser in Lösung gebracht und die berechnete Menge Soda ($^1/_2$ Molekül), die mit Wasser zu einem Brei verrührt war, in die Flüssigkeit eingetragen; schließlich wurde noch $^1/_2$ Molekül mit Äther verdünnten Chlorkohlensäureesters hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen.

Die ätherische Schichte wurde abgehoben und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck abdestilliert; die Hauptmenge ging hiebei von 310 bis 315° (unkorr.) über. Hierauf wurde eine Fraktionierung unter vermindertem Drucke vorgenommen.

Bei 170·5° ging unter einem Drucke von 11 *mm* ein schwach gelb gefärbtes Öl über.

0·2863 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6782 *g* Kohlensäure und 0·2646 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2$
C	64·61	64·57
H	10·27	10·36

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0335 *g* Substanz bewirkten, im Naphthalindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 203 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet
M	189·3	185·23

Einwirkung von Äthylenoxyd auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

Aminoalkohol, in dem $1^1/_2$fachen Volumen Wasser suspendiert, wurde mit der äquivalenten Menge Äthylenoxyd

zusammengebracht und zunächst 1 Stunde in einer Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach kurzem Schütteln hatten sich Aminoalkohol und Äthylenoxyd gemischt.

Die obere Schichte wurde abgehoben, über geglühter Pottasche getrocknet und unter vermindertem Drucke fraktioniert.

Nach kleinem Vorlaufe ging bei 161 bis 162° unter einem Drucke von 13 *mm* eine wasserhelle, zähflüssige Substanz über, die alkalische Reaktion zeigte, fast geruchlos war und sich in Alkohol und Äther löste.

0·2620 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6242 *g* Kohlensäure und 0·2910 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{25}NO_2$
C	64·98	64·94
H	12·34	12·42

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0453 *g* Substanz bewirkten, im Naphthalindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 256 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet
M	203·0	203·29

Das Golddoppelsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Substanz mit Goldchloridlösung als lichtgelber, voluminöser Niederschlag, der aber bald in ein Öl überging. Das Platindoppelsalz schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten salzsauren Lösung der Base als rötliches Harz aus, das auch beim Verreiben mit Ätheralkohol nicht kristallinisch erstarrte.

Darstellung und Eigenschaften des N-α-Dimethyl-γ-Isobutyltrimethylenimins.

40 *g* Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$ wurden mit dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter guter

Kühlung zusammengebracht und das Gemisch 10 Stunden im Einschmelzrohre auf 95 bis 100° erhitzt. Nach dem Verjagen der Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der braune, sirupöse Rückstand erkalten gelassen, wobei er kristallinisch erstarrte, dann mit 50prozentiger Kalilauge zerlegt und aus einem Kupferkolben mit vorgelegtem Kühler rasch abdestilliert. Im Destillate hatte sich über dem Wasser ein Öl abgeschieden, das abgehoben, über festem Kali getrocknet und fraktioniert wurde. Hiebei ging die Hauptmenge bei 152 bis 154° (unkorrigiert) über. Die Ausbeute betrug 28 *g*. Das Imin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von betäubendem Amingeruche. Sie reagiert alkalisch, ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Äther.

0·1513 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4241 *g* Kohlensäure und 0·1837 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N$
C	76·45	76·48
H	13·50	13·59

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0519 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 323 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	146·2	141·23

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der bald in ein Öl überging, und dieses wieder zersetzte sich nach einiger Zeit unter Goldabscheidung. Das Platindoppelsalz schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten salzsauren Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure harzig aus.

Die wässerige Suspension der Base lieferte auf Zusatz einer wässerigen Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das anfangs

ölig ausfiel, nach einiger Zeit aber fest wurde und beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in langen, lichtgelben Nadeln anschoß. Es schmilzt bei 93 bis 94°.

Addition von Jodmethyl an das N-α-Dimethyl-γ-Isobutyltrimethylenimin.

24 *g* Imin wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl tropfenweise versetzt, und zwar unter guter Kühlung, weil sonst die Reaktion explosionsartig verläuft.

Das Gemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen.

Das harte, weiße Reaktionsprodukt wurde zerkleinert, durch Auswaschen mit Äther vom unangegriffenen Jodmethyl befreit und dann in Wasser aufgenommen, in dem sich das Jodmethylat sehr leicht löste. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet und auf Gold- und Platindoppelsalz verarbeitet. Das Aurichlorat war anfangs ölig, erstarrte aber bald zu einem grobkristallinischen Kuchen von lichtgelber Farbe.

0·3684 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1466 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{19}N.CH_3Cl).AuCl_3$
Au	39·80	39·82

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 63 bis 64° unter Aufschäumen.

Das Chloroplatinat schied sich nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form kleiner Kristalle von blaßrötlicher Färbung aus.

0·2006 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0542 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{19}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$
Pt	27·02	27·05

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 170 bis 171°.

Darstellung und Eigenschaften der Base $C_{10}H_{21}N$.

Das Jodmethylat des N-α-Dimethyl-γ-Isobutyltrimethyleniminis wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die wässerige Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd entjodet und das gebildete Jodsilber sowie das überschüssige Chlorsilber durch Absaugen entfernt.

Das das Ammoniumhydroxyd enthaltende Filtrat wurde mit dem mehrfachen Volumen 50prozentiger Kalilauge versetzt und das Gemisch hierauf aus einem Kupferkolben rasch abdestilliert, solange noch Öltröpfchen übergingen. Das Destillat wurde mit festem Kali gesättigt, die Rohbase abgehoben, über festem Kali getrocknet und schließlich fraktioniert. Es resultierte hiebei ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von intensivem Amingeruche, das bei 168 bis 171° (unkorrigiert) destillierte, in Wasser so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther war.

0·1900 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5379 *g* Kohlensäure und 0·2330 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}N$
C	77·21	77·30
H	13·62	13·66

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0471 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 273 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	157·0	155·25

Das Golddoppelsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung ölig aus und wurde nicht fest. Das Platindoppelsalz hingegen schied sich sofort nach dem Zusatze von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base fein kristallinisch aus.

0·3498 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0950 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	27·16	27·06

Das Chloroplatinat schmilzt bei 135 bis 138°.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Nach längerer Zeit kristallisierte im Vakuum über Schwefelsäure das Pikrat in schönen langen Nadeln von lichtgelber Farbe aus. Es wird schon bei 82° weich und schmilzt bei 84 bis 85°.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{10}H_{21}N$.

13 *g* Base wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl unter Kühlung zusammengebracht und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die Reaktion verläuft in diesem Falle nicht so heftig wie beim Imin. Das Jodmethylat, ein weißer, fester Körper, wurde mit Äther, vom überschüssigen Jodmethyl durch Auswaschen befreit, in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet und auf Golddoppelsalz und Platindoppelsalz verarbeitet.

Das Aurichlorat fiel sofort beim Zusatze der Goldchloridlösung als hellgelber wolkiger Niederschlag aus.

0·2161 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0835 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}N.CH_3Cl).AuCl_3$
Au	38·64	38·72

Das Golddoppelsalz beginnt bei 75° zu schmelzen und ist bei 80° ganz geschmolzen.

Das Chloroplatinat schied sich bald nach dem Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung in kleinen blaßroten Kristallen aus.

0·2768 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0718 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	25·95	26·04

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 155 bis 156° unter Aufblähen.

Überführung des Jodmethylates der Base $C_{10}H_{21}N$ in einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}.

Die Lösung des Jodmethylates der Base $C_{10}H_{21}N$ wurde mit feuchtem Silberoxyd digeriert und die vom überschüssigen Silberoxyd und gebildeten Jodsilber abfiltrierte Lösung des Ammoniumhydroxydes der Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen. Kaum war die Hauptmenge des Wassers übergegangen, so begann bereits der Kohlenwasserstoff sich in Form öliger Tropfen über dem Wasser im Destillate abzuscheiden. Gleichzeitig trat ein starker Amingeruch auf, der vom entstandenen Trimethylamin herrührte.

Das Öl wurde abgehoben, zur Entfernung des anhaftenden Trimethylamins mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, über geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert.

Nach einem sehr kleinen Vorlauf ging der Kohlenwasserstoff bei 120 bis 122° über als ein wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum von deutlichem Terpengeruche. Die Ausbeute betrug 5 *g*.

0·1465 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4690 *g* Kohlensäure und 0·1698 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_{14}
C	87·31	87·16
H	12·83	12·85

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0411 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 327 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	114·4	110·14

Die wässerige Schichte im Destillate, die das gebildete Trimethylamin enthielt, wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Kalilauge erwärmt. Das entwickelte Gas wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und diese salzsaure Lösung mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Das Aurichlorat schied sich als voluminöse Fällung von lichtgelber Farbe aus.

0·2342 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1156 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_3H_9N
Au	49·36	49·40

Bromierung des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14}.

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine titrierte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° zufließen gelassen, bis der nächste Tropfen Rötung bewirkte.

0·5146 *g* Substanz verbrauchten 16·7 cm^3 der Bromlösung, die in 1 cm^3 0·0451 *g* Brom enthielt.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}Br_2$
0·7532 *g* Br	0·7476 *g* Br

Bei 0° addiert somit der Kohlenwasserstoff nur 2 Atome Brom.

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VI. Mitteilung)[1]

von

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Der eine von uns berichtete vor kurzem,[2] daß aus dem Methyldiacetonalkamin durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure das 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentanhydrobromid und aus letzterem durch Behandlung mit Kali das *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C.NHCH_3 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[HBr]{} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C.NHCH_3HBr \\ | \\ CH_2.CHBr.CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[KOH]{}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} C \;.\; NCH_3 \\ |\quad\;\; | \\ CH_2.CHCH_3 \end{matrix}$$

Bei der erschöpfenden Methylierung des *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins erhielt er eine ungesättigte tertiäre Base $C_8H_{17}N$ und aus dieser schließlich einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} neben Trimethylamin und Wasser:

---

[1] Die ersten vier Mitteilungen befinden sich in den Monatsheften für Chemie 1904 und 1905, die fünfte Mitteilung in den Annalen, *351*, 134.

[2] Annalen *351*, 134 u. f.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!\begin{array}{c} . \\ \\ . \end{array}\!\!\begin{array}{c} N \\ | \\ CH \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup [CH_3]_2 \\ \diagdown OH \\ .CH_3 \end{array} = C_8H_{17}N + H_2O$$

$$C_8H_{17}N\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \\ \diagdown OH \end{array} = C_6H_{10} + [CH_3]_3N + H_2O$$

Es war nun zu erwarten, daß das dem Methyldiacetonalkamin homologe Äthyldiacetonalkamin ebenfalls ein Trimethyleniminderivat liefern werde, und zwar das *N*-Äthyl-α, γ, γ-Trimethyltrimethylenimin:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C\,.\,NHC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{array} \xrightarrow[HBr.]{} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C.NHC_2H_5\,HBr. \\ | \\ CH_2.CHBr.CH_3 \end{array} \xrightarrow[KOH]{}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!\begin{array}{c} . \\ \\ . \end{array}\!\!\begin{array}{l} N.C_2H_5 \\ | \\ CH.CH_3 \end{array}$$

Unsere Versuche haben diese Mutmaßung bestätigt. Daß die aus dem Äthyldiacetonalkamin gewonnene Base $C_8H_{17}N$ tatsächlich als Trimethyleniminderivat aufzufassen ist, geht vor allem aus ihrem tertiären Charakter hervor. Es konnte außerdem noch gezeigt werden, daß das Jodmethylat des *N*-Äthyl-α, γ, γ-Trimethyltrimethylenimins mit dem seinerzeit von M. Kohn[1] dargestellten Jodäthylate des *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!\begin{array}{c} . \\ \\ . \end{array}\!\!\begin{array}{c} N \\ | \\ CH \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \leftarrow C_2H_5 \\ \diagdown J \\ .CH_3 \end{array}$$

identisch ist.

Das Jodmethylat des *N*-Äthyl-α, γ, γ-Trimethyltrimethylenimins liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd eine Ammoniumbase, aus der beim Destillieren mit Kali unter Wasserabspaltung eine ungesättigte tertiäre Base $C_9H_{19}N$ ent-

---

[1] Annalen, *351*.

steht. Für dieselbe sind die folgenden vier Strukturmöglichkeiten in Betracht zu ziehen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> \begin{matrix} C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} . \\ \\ . \end{matrix} \begin{matrix} N \!\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH.CH_3 \end{matrix}$$

I. II.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> \begin{matrix} C . N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 . CH = CH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> \begin{matrix} C . N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH = CH.CH_3 \end{matrix}$$

III. IV.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = CH.\begin{matrix} N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH \end{matrix}.CH_3 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \!\!\gg C . CH_2 . \begin{matrix} N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \\ CH \end{matrix}.CH_3$$

Im Hinblick auf die große Empfindlichkeit ungesättigter Basen gegen oxydierende Agenzien[1] mußte es wenig wahrscheinlich erscheinen, daß die Oxydation der Base $C_9H_{19}N$ irgend welche Anhaltspunkte zur Entscheidung der Struktur liefern werde. Wir verzichteten daher vorläufig auf die Oxydation und stellten das Jodmethylat der ungesättigten Base und aus diesem die entsprechende Ammoniumbase dar. Bei der trockenen Destillation spaltet dieses Ammoniumoxydhydrat Dimethyläthylamin und Wasser ab und liefert einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10}:

$$C_{10}H_{22}NOH = H_2O + [CH_3]_2.N.C_2H_5 + C_6H_{10}$$

Unter Berücksichtigung der vier erwähnten Strukturmöglichkeiten der ungesättigten Base lassen sich für diesen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} folgende Formeln voraussehen:

a *b*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = CH.CH = CH_2 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \!\!\gg C\,CH_2\,CH = CH_2$$

---

[1] J. v. Braun, Berl. Ber., *39*, 4353 (1906).

$$\underset{c}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=C=CH.CH_3} \qquad \underset{d}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C.CH=CH.CH_3}$$

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat wurde Aceton, Essigsäure, Ameisensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure erhalten. Diese Oxydationsprodukte sprechen wohl am meisten für die Formel *a*, doch lassen sie sich, wenn auch in etwas gezwungener Weise aus den Formeln *b* und *c* erklären, während die Formel *d* ausgeschlossen erscheint, da sich die Bildung von Aceton mit ihr nicht in Einklang bringen läßt.

Nimmt man demnach für den Kohlenwasserstoff die Struktur (4-Methyl-Pentadiën 1, 3)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH.CH=CH_2$$

an, so erscheinen dadurch zwar die Formeln II und IV für die ungesättigte Base $C_9H_{19}N$ ausgeschlossen, aber es bleibt unmöglich, auf diesem Wege eine Entscheidung zwischen den Formeln

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{|\atop CH_2\,.\,CH=CH_2}{C}.\,N\!\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{III.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\|\atop CH}{C}\quad .\;\underset{|\atop CH.CH_3}{N}\!\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

zu treffen.

Es gelang uns jedoch, d i e s e l b e u n g e s ä t t i g t e t e r t i ä r e B a s e $C_9H_{19}N$ auch auf einem andern Wege zu erhalten. Wir haben zunächst gefunden, daß bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Methyldiacetonalkamin das Methyläthyldiacetonalkamin in glatter Reaktion sich erhalten läßt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{|\atop CH_2.CHOH.CH_3}{C}.NHCH_3 \xrightarrow[C_2H_5\,J]{} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{|\atop CH_2.CHOH.CH_3}{C}.\,N\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Das Jodmethylat dieses tertiären Aminoalkohols erwies sich identisch mit dem Jodäthylate des Dimethyldiaceton-

alkamins, das gleichzeitig von Kohn und Schlegl[1] im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot N \begin{matrix} [CH_3]_2 \\ C_2H_5 \\ J \end{matrix} \qquad \text{mit } C \text{—} CH_2 . CHOH . CH_3$$

Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Methyläthyldiacetonalkamin erhielten wir das 4-Brom-2-methyläthylamino-2-methylpentan und aus diesem bei der Destillation mit Kali eine ungesättigte tertiäre Base $C_9H_{19}N$, für die auf Grund ihrer Bildung eine der beiden Formeln I oder II in Betracht kommen können

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot N\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad (C\text{—}CH_2 . CHOH . CH_3) \xrightarrow[2HBr]{}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot N\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} HBr \quad (C\text{—}CH_2 . CHBr . CH_3)$$

I.

$$\nearrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot N\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad (C\text{—}CH = CH . CH_3)$$

II.

$$\searrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot N\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad (C\text{—}CH_2 . CH = CH_2)$$

Auch hier wurde vorläufig auf die Oxydation der Base $C_9H_{19}N$ verzichtet. Die ungesättigte Base wurde mit Jodmethyl behandelt, das entsprechende Ammoniumoxydhydrat dargestellt und trocken destilliert. Dabei spaltet sich Dimethyläthylamin und Wasser ab und es entsteht ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10}:

$$C_{10}H_{22}NOH = H_2O + [CH_3]_2NC_2H_5 + C_6H_{10}$$

Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich mit dem aus dem *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin erhaltenen identisch. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte er Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und geringe Mengen Oxalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure reichlich Oxalsäure. Es er-

[1] Vergl. VII. Abhandlung.

scheint also auch für den auf diesem Wege gewonnenen Kohlenwasserstoff die Struktur des 4-Methyl-1, 3-pentadiëns

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C{=}CHCH{=}CH_2$$

sehr wahrscheinlich.

Unter dieser Voraussetzung für den Kohlenwasserstoff kommt der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$ aus dem Methyläthyldiacetonalkamin die Struktur

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle CH_2.CH{=}CH_2}{\overset{}{C}}.\,N\!<\!\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array}$$

(2-Methyl-2-Methyläthylaminopenten [4]) zu.

Diese Base erwies sich in ihren Eigenschaften sowie in den Eigenschaften ihrer Doppelsalze mit der Base $C_9H_{19}N$, die aus dem α, γ, γ-Trimethyl-*N*-äthyltrimethylenimin dargestellt wurde, völlig identisch. Es erfolgt also die Aufspaltung des α, γ, γ-Trimethyl-*N*-äthyltrimethylenimins nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle CH_2}{C}\,.\,\underset{\displaystyle CH\,CH_3}{N\,C_2H_5} \;\rightarrow\; \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle CH_2}{C}\,.\,\underset{\displaystyle CH.CH_3}{N}\!\!\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_3 \\ OH \end{array} \;\rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle CH_2\,.\,CH{=}CH_2}{C}\,.\,N\!<\!\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_3 \end{array} \;\longrightarrow\; \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle CH.CH{=}CH_2}{\overset{}{C}} + H_2O + [CH_3]_2NC_2H_5$$

Das Dimethyläthylamin wurde in der letzten Zeit von Henry [1] und später von Knorr und Pschorr [2] dargestellt. Wir fanden die Angaben von Knorr über das Golddoppelsalz bestätigt, doch zeigte das von uns erhaltene Platindoppelsalz einen niedrigeren Zersetzungspunkt, als von Knorr angegeben wird.

---

[1] Henry, Bull. Ac. roy. Belg., 537 bis 582 (1902).

[2] Berl. Ber., *38*, 3179 (1905).

Die Arbeit von Henry[1] war uns im Original nicht zugänglich.

Darstellung des Äthyldiacetonalkamins.

100 *g* Mesityloxyd wurden mit 150 *g* einer 34% wässerigen Äthylaminlösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht und so lange geschüttelt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Diese wurde dann in einer Kältemischung bei — 15° durch 4 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter, gut gekühlter Salzsäure neutralisiert und mit 1½ *kg* 5% Natriumamalgams in schwach salzsaurer Lösung reduziert; dabei wurde die Temperatur durch Kühlung stets unter 0° gehalten. Nach erfolgter Reduktion wurde in der von M. Kohn[1] beschriebenen Weise weiter gearbeitet. Nach diesem modifizierten Verfahren erhielten wir 74 *g* Äthyldiacetonalkamin aus 100 *g* verarbeiteten Mesityloxyds, d. i. eine Ausbeute von 50% der berechneten Menge.

Das Reaktionsprodukt zeigte den scharfen Siedepunkt von 190½ bis 191° (unkorr.)

Darstellung und Eigenschaften des *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimins.

35 *g* Äthyldiacetonalkamin wurden in ihr vierfaches Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen und durch gute Kühlung dabei die Temperatur stets unter 0° gehalten. Es gelang auch, das Alkamin einzutragen, ohne daß die geringste Verfärbung eingetreten wäre. Das Gemenge, eine lichtgelbe Flüssigkeit, wurde im Einschmelzrohr durch 5 Stunden auf 100° erhitzt, wobei es eine rotbraune Farbe annahm, ohne jedoch zu verharzen. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft und dann im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einiger Zeit erstarrte er zu einem Kuchen braun verfärbter, nadelförmiger Kristalle. Die Kristallmasse wurde

[1] Henry, Bull. Ac. roy. Belg, 1902; 537.

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 841 (1904).

zerkleinert und mit 230 *g* wässeriger Kalilösung (1:1) versetzt; dabei schied sich ein lichtgelbes Öl ab. Das gesamte Gemenge wurde aus einem Kupferkolben möglichst schnell abdestilliert, das halogenfreie Destillat mit festem Kali versetzt und dessen beide Schichten im Scheidetrichter getrennt. Das Reaktionsprodukt wurde mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und dann ausfraktioniert.

Es wurden 16 *g* einer Substanz vom Siedepunkt 117 bis 118° (unkorr.) erhalten; außerdem erhielten wir ungefähr $1^1/_2$ *g* stark verfärbten Ausgangsmaterials zurück.

Die bei 117° siedende Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Amingeruch; sie ist in Alkohol und auch in Äther leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser.

0·1892 *g* Substanz gaben 0·5226 *g* CO_2 und 0·2262 *g* H_2O

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
C..........	75·36	75·47
H........	13·28	13·49

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ergab:

0·0446 *g* Substanz verdrängten, im Anilindampf vergast, 13·6 *cm*³ Luft von $20^1/_2$° bei einem Druck von 734·5 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
Molekulargewicht.......	122·2	127·21

Golddoppelsalz: Es wurde eine Lösung des Imins in stark verdünnter Salzsäure hergestellt und in diese eine Goldchloridlösung eingetragen. Das Golddoppelsalz fiel sofort in groben Flocken aus; es wurde abgesaugt, gut gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Da wir beim Erwärmen Zersetzung befürchteten, verzichteten wir auf ein Umkristalli-

sieren. Das gefällte Salz zeigte einen Schmelzpunkt von 115 bis 116°.

0·2849 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·1204 *g* Au.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NHCl+AuCl_3$
Au.......	42·21	42·21

Das Platindoppelsalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und mußte durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure zum Auskristallisieren gebracht werden. Die schön ausgebildeten Kristalle gehörten dem hexagonalen System an. Beobachtet wurden plattenartige und säulenartige Prismen und säulenartige Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden. Die Kristalle wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Platindoppelsalz sintert bei 163° und zersetzt sich bei 170° unter starkem Aufschäumen.

0·3400 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0999 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_8H_{17}N.HCl]_2+PtCl_4$
Pt..........	29·38	29·34

Das Pikrat fiel aus wässeriger Lösung in haarfeinen, gelben Kristallnadeln aus, bei denen selbst bei starker Vergrößerung nicht entschieden werden konnte, ob sie dem tetragonalen oder rhombischen System angehörten. Es schmolz zwischen $176^1/_2$ und $177^1/_2$° unter Zersetzung.

0·2610 *g* Substanz gaben 0·4509 *g* CO_2 und 0·1293 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_4O_7$
C............	47·12	47·15
H............	5·51	5·67

Addition von Jodmethyl an das *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin.

Das Imin wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl zusammengebracht und bis zum Beginn der Ausscheidung des Jodmethylates geschüttelt. Dann wurde durch kurze Zeit in Eiswasser gekühlt und schließlich durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das nadelförmig kristallisierte Jodmethylat wurde abgesaugt, mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Chlorsilber entjodet.

Die wässerige Lösung des Chlormethylates wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Dabei schied sich das Golddoppelsalz in Flocken reichlich ab. Beim Versuche, es aus kochendem Wasser umzukristallisieren, zersetzte es sich unter Abscheidung von metallischem Gold. Aus Wasser, dessen Temperatur 80° nicht übersteigt, läßt es sich ohne Zersetzung als feines Kristallmehl erhalten. Das umkristallisierte Golddoppelsalz sintert bei 159° und zersetzt sich plötzlich bei 161°.

0·3190 *g* Substanz gaben 0·1302 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NCl+AuCl_3$
Au	40·82	40·97

Das Golddoppelsalz ist im Schmelzpunkt und in seinen Eigenschaften identisch mit dem von M. Kohn[1] durch Äthylierung seines *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins erhaltenen Golddoppelsalz.

Das Platindoppelsalz schied sich erst beim Einengen der wässerigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure aus. Es bildete hexagonale Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

0·4973 *g* Substanz gaben 0·1405 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_9H_{20}NCl]_2+PtCl_4$
Pt....	28·25	28·15

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 151° unter Zersetzung.

---

[1] A. a. O.

Darstellung und Eigenschaften der Base $C_9H_{19}N$ aus dem *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin.

25 *g* Imin wurden in einem gut schließenden Pulverglase mit 35 *g* Jodmethyl, d. i. etwas mehr als die theoretische Menge, zusammengebracht. Die anfangs lebhafte Reaktion wurde durch Kühlung gemäßigt und, als eine merkliche Erwärmung nicht mehr eintrat, ließen wir das Gemenge zur Vollendung der Reaktion bei Zimmertemperatur durch 24 Stunden stehen. Das Jodmethylat wurde dann auf eine Nutsche gebracht und durch Waschen mit absolutem, superoxydfreiem Äther vom unveränderten Jodmethyl befreit, dann in wenig Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wurde mit Silberoxyd versetzt, aufgekocht und derart die Ammoniumbase in Freiheit gesetzt. Vom gebildeten Jodsilber und überschüssig zugesetzten Silberoxyd wurde abgesaugt. Das die Base enthaltende Filtrat wurde mit ungefähr der Hälfte seines Gewichtes an festem Kaliumhydroxyd versetzt und so lange abdestilliert, als die übergehenden Anteile noch merklich alkalisch reagierten. In das Destillat wurde dann festes Ätzkali eingetragen, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, das Amin mit festem Kali getrocknet und ausfraktioniert. Zunächst erhielten wir nur einen geringen Verlauf und eine zwischen 150 bis 158° siedende Fraktion. Bei nochmaligem Fraktionieren ging diese zwischen 154 bis 156° (unkorr.) über. Die Ausbeute betrug 17 *g*.

Das Amin ist eine farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen unangenehmen Geruche der ungesättigten Basen; es ist im kalten Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther.

0·2165 *g* Substanz gaben 0·2581 *g* H_2O und 0·6047 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N$
C	76·18	76·48
H	13·24	13·59

Das Golddoppelsalz der ungesättigten Base scheidet sich auf Zusatz von Goldchloridlösung zunächst in dichten gelben Wolken aus, bildet aber sehr bald gelblich-rote Öltröpfchen.

Nach einiger Zeit zersetzten sich diese unter Abscheidung von metallischem Gold.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base erfolgte zunächst keine Fällung. Beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure schied sich dann das Doppelsalz in schön ausgebildeten tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden aus.

Das Platinat schmilzt bei 159 bis 160°; bei 163° tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein.

0·3609 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·1015 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_9H_{19}N.HCl]_2+PtCl_4$
Pt..........	28·12	28·15

Das Pikrat fällt auf Zusatz von kalt gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung in feinen Nadeln aus. Beim Erhitzen schmilzt es unter Wasser zu einem rotgelben Öl, das beim Erkalten zu Knollen von kristallinischer Struktur erstarrt. Das umkristallisierte Pikrat zeigt den Schmelzpunkt von $85^1/_2$ bis $86^1/_2$°.

Das Oxalat der Base ist in Wasser sehr löslich. Auch aus sehr konzentrierten Lösungen konnten Fällungen nicht erzielt werden. In der Kältemischung erstarrten die Lösungen zu glasartigen harten Massen. Lösungen in Alkohol, in Äther und in einer Mischung von Alkohol und Äther verhalten sich ebenso und machen es unmöglich, das Oxalat rein zu erhalten.

Das Pikronolat wurde in alkoholischer Lösung bereitet. Eine heiß gesättigte Lösung von Pikrolonsäure wurde der Base tropfenweise bis zur schwach sauern Reaktion zugesetzt. Dann wurde mit einem Tropfen Base die alkalische Reaktion wieder hergestellt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade auf ungefähr die Hälfte eingedampft und erkalten gelassen. Das Pikronolat fiel nunmehr als gelbes Pulver aus; es wurde abgesaugt, mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, auf Tonplatten abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es sintert bei 135° und schmilzt bei 137° zu einer klaren lichtbraunen Flüssigkeit.

Addition von Jodmethyl an die ungesättigte Base $C_9H_{19}N$.

Etwas Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Das gebildete Jodmethylat wurde abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen, in Wasser gelöst und mit Chlorsilber entjodet.

Der Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase wurde Goldchloridlösung zugesetzt. Das Golddoppelsalz fiel sofort in groben Flocken aus; es wurde abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet.

0·3462 *g* vakuumtrockene Substanz geben 0·1376 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl+AuCl_3$
Au	39·75	39·82

Das Platindoppelsalz mußte durch Abdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure zur Ausscheidung gebracht werden. Es kristallisiert im tetragonalen System. Beobachtet wurden Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden. Das Platinat sintert bei 154° und schmilzt bei 155 bis 156° unter Zersetzung.

0·3348 *g* Substanz gaben beim Glühen 0·0907 *g* Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_{22}NCl]_2+PtCl_4$
Pt........	27·09	27·05

Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} aus dem Jodmethylate der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$.

12 *g* der ungesättigten Base wurden mit 35 *g* Jodmethyl versetzt und, nachdem durch Kühlung die erste lebhaftere Einwirkung gemäßigt war, durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Jodmethylat wurde dann abgesaugt, mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen und nach dem

Verjagen des Äthers in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann mit Silberoxyd entjodet und dann das gebildete Jodsilber und überschüssige Silberoxyd abgesaugt und gut ausgewaschen. Das Filtrat, das die Ammoniumbase gelöst enthielt, wurde überdestilliert. Gleich die ersten übergehenden Anteile reagierten alkalisch, bestanden aber fast ausschließlich aus Wasser. Allmählich nahm die alkalische Reaktion im Destillat an Stärke zu und als die ersten Öltröpfchen übergingen, wurden die Vorlagen gewechselt. Ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer zeigte 104°. Der Kolbeninhalt wurde vollständig übergetrieben; hiebei trat unter lebhaftem Schäumen Zersetzung ein. Die Temperatur erreichte gegen Ende der Reaktion 107°.

Im Destillat hatten sich zwei Schichten gebildet, die im Scheidetrichter gesondert wurden. Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer hinreichenden Menge stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, um das gelöste Dimethyläthylamin zu entfernen, dann mit geglühter Pottasche getrocknet und ausfraktioniert. Das gesamte Produkt ging zwischen 74 und 75° über.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche. Er ist in Wasser fast unlöslich. In Alkohol sowie in Äther ist er leicht löslich. Er fluoresziert bläulich und verfärbt sich mit der Zeit an der Luft.

0·1225 *g* Substanz lieferten 0·1367 *g* H_2O und 0·3931 CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·52	87·70
H	12·40	12·30

Addition von Brom an den Kohlenwasserstoff C_6H_{10}.

0·3433 *g* Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 *cm*³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung titriert.

Nach Zusatz einiger Tropfen Bromlösung erfolgte geringe Abspaltung von Bromwasserstoff.

Im ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br............	0·6630 *g*	0·6687 *g*

Eine weitere Bromaddition erfolgt auch bei Zimmertemperatur sehr langsam. 0·3433 *g* Substanz hatten nach $1^1/_2$ Stunden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br............	0·7308 *g*	0·6687 *g*

Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} mittels Kaliumpermanganat.

10 *g* kristallisierte Soda wurden in ungefähr $1^1/_2$ *l* destillierten Wassers gelöst und dieser gut eingekühlten Lösung 2 *g* Kohlenwasserstoff zugefügt. Unter kräftigem Schütteln wurde dann eine zirka $^1/_5$ normale Kaliumpermanganatlösung so lange zufließen gelassen, als noch rasche Entfärbung eintrat. Das Gemenge wurde dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die ersten übergehenden Anteile zeigten intensiven Acetongeruch; es konnte darin mit Nitroprussidnatrium und durch die Lieben'sche Jodoformreaktion Aceton deutlich nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt. Ein Teil dieser Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt. Eine Fällung von Calciumoxalat trat jedoch nicht ein.

Der Rest der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert.

Das Destillat war eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit vom stechenden Geruche der niederen Fettsäuren. Aus

dem Destillationsrückstand konnte durch Extrahieren mit Äther keine fixe Säure isoliert werden.

Ein Teil des sauer reagierenden Destillates wurde mit Quecksilberchloridlösung auf Ameisensäure geprüft. Es erfolgte schon in der Kälte reichliche Kalomelausscheidung, die sich beim Kochen noch vermehrte. Beim Kochen mit Silberoxyd schied sich an den Gefäßwänden ein Spiegel von metallischem Silber ab.

Der Rest des Destillates wurde am Rückflußkühler mit Silberoxyd bis zur Neutralreaktion erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in feinen weißen Nadeln aus.

0·3431 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·2213 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·51	64·64

Es lag also reines essigsaures Silber vor.

Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10}.

25 *g* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·4 wurden mit 75 *g* Wasser verdünnt und in diese verdünnte Lösung 1 *g* Kohlenwasserstoff eingetragen. Dann wurde das Gemisch am Rückflußkühler durch 2 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei löste sich der Kohlenwasserstoff allmählich in der wässerigen Lösung auf. Hierauf wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt, dann mit Essigsäure angesäuert und Calciumchloridlösung zugesetzt. Es erfolgte sofort Trübung und Ausscheidung eines Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskope zeigte er die charakteristischen Formen des Calciumoxalates,

in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, entfärbte er Permanganat.

Reindarstellung und Eigenschaften des Dimethyläthylamins.

Die von Kohlenwasserstoff getrennte, alkalisch reagierende Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das sich in weißen langen Nadeln ausscheidende Chlorhydrat war sehr hygroskopisch, nach kurzem Stehen an der Luft war es völlig zerflossen. Seine wässerige Lösung wurde mit Kali zerlegt und abdestilliert. Das Destillat wurde mit festem Kali getrocknet und dann rektifiziert. Der Siedepunkt war 37·5° (Faden des Thermometers ganz im Dampf).

Das Golddoppelsalz schied sich auf Zusatz von Goldchloridlösung sofort feinkörnig aus. Es wurde aus warmem Wasser umkristallisiert. Beim Erhitzen färbt es sich orangerot, sintert bei 207° und schmilzt zwischen 208 bis 209°; bei 214° beginnt die Schmelze Blasen zu werfen und sich dunkel zu färben, bei 221° tritt dann Zersetzung ein.

0·2656 *g* Substanz gaben 0·1267 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_4H_{11}NHCl]+AuCl_3$
Au	47·70	47·73

Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es mußte daher durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure zur Ausscheidung gebracht werden. Es bildeten sich große, plattenförmige Kristalle des hexagonalen Systems. Auf Zusatz von Alkohol erfolgte aus konzentrierter wässeriger Lösung eine pulverige Fällung. Unter dem Mikroskope wurden längliche hexagonale Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden beobachtet.

Das aus wässeriger Lösung gewonnene Platinat zersetzte sich zwischen 213 und 214°.

Das durch Alkohol gefällte Platinat zersetzte sich bei 215°.

0·2000 *g* Platinat gaben 0·0697 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_4H_{11}NHCl]_2+PtCl_4$
Pt..........	34·85	34·87

Das Pikrat wurde mit kalt gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung hergestellt. Beim Abdunsten scheidet es sich in nadelförmigen Kristallen aus. Es schmilzt bei 193 bis 194°.

Darstellung und Eigenschaften des Methyläthyldiacetonalkamins.

20 *g* Methyldiacetonalkamin wurden mit der äquivalenten Menge Jodäthyl (23·6 *g*) zusammengebracht und durch 10 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dieser Zeit reagierte das Gemenge nur schwach alkalisch, auch war fast alles Jodäthyl verbraucht. Der Kristallkuchen der jodwasserstoffsauren Reaktionsprodukte wurde mit wässeriger 50%iger Kalilösung übergossen, wodurch sich die Aminoalkohole als ölige, stark braun verfärbte Schicht abschieden. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Aminoalkohole in der ätherischen Lösung mit Kali getrocknet und nach Verjagen des Äthers ausfraktioniert. Erst nach mehrmaligem Ausfraktionieren erhielten wir das Methyläthyldiacetonalkamin als schwach gelb verfärbte, bei 197 bis 199° (unkorr.) siedende Flüssigkeit.

Bei späteren Versuchen lösten wir zunächst den Kristallkuchen der jodwasserstoffsauren Reaktionsprodukte in wenig Wasser auf, dem etwas Salzsäure beigefügt war. Dann wurde durch Ausschütten mit Äther vom unveränderten Jodäthyl und den Verharzungsprodukten befreit. Die wässerige Lösung wurde mit überschüssigem Kali versetzt, wodurch sich der Aminoalkohol als schwach rotbraun gefärbte Schicht ausschied. Durch Ausschütteln mit Äther wurde von der wässerigen Lauge gesondert, worauf die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Nach Abdestillieren des Äthers

wurde rektifiziert. Das Produkt war fast ausschließlich Methyläthyldiacetonalkamin. Es zeigte gleich beim ersten Fraktionieren den Siedepunkt 197 bis 198° (unkorr.). Aus 95 *g* Methyldiacetonalkamin wurden 108 *g* Methyläthyldiacetonalkamin erhalten, d. i. 89% der berechneten Menge.

Das Methyläthyldiacetonalkamin ist eine farblose Flüssigkeit von aminartigem Geruch; es ist in kaltem Wasser nicht sonderlich löslich, leicht löslich in Alkohol, desgleichen in Äther.

I. 0·1968 *g* Substanz gaben 0·4881 *g* CO_2 und 0·2292 *g* H_2O.
II. 0·1931 *g* Substanz gaben 0·4811 *g* CO_2 und 0·2314 *g* H_2O.
III. 0·2394 *g* Substanz gaben 0·5925 *g* CO_2 und 0·2859 *g* H_2O.
IV. 0·3100 *g* Substanz gaben 25 *cm*³ feuchten Stickstoffs bei 24° und 746·3 *mm* Druck.
V. 0·1722 *g* Substanz gaben 13·8 *cm*³ feuchten Stickstoffs bei 25° und 750 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{21}NO$
	I	II	III	
C	67·64	67·95	67·50	67·82
H	12·95	13·32	13·27	13·32
N		8·87	8·80	8·82

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration:

I. 0·5872 *g* Substanz verbrauchten 18·15 *cm*³ 1/5 normale Salzsäure (F = 1·049). (Indikator Methylorange.)
II. 0·4376 *g* Substanz verbrauchten 13·2 *cm*³ 1/5 normale Salzsäure (F = 1·049).

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{21}NO$
	I	II	
Molekulargewicht	155·6	157·6	159·25

Salzsaures Methyläthyldiacetonalkamin wurde in wässeriger Lösung mit Platinchloridlösung versetzt. Das Doppelsalz fiel darauf sofort körnig aus. Es wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, abgesaugt, mit kaltem Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, gewaschen und dann in Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die

Kristalle, die gut ausgebildet waren, gehörten dem tesseralen System an. Unter dem Mikroskope wurden beobachtet: Oktaeder, Oktaeder mit durch Würfelflächen abgestumpften Ecken, Oktaeder mit durch Oktaederflächen abgestumpften Kanten, Oktaeder, bei denen sowohl Kanten als auch Ecken abgestumpft waren, und Rhombendodekaeder; Würfel wurden nicht beobachtet.

I. 0·2486 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·06655 *g* Platin.
II. 0·3017 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·0807 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$[C_9H_{21}NO.HCl]_2+PtCl_4$
Pt	26·76	26·76	26·76

Das Golddoppelsalz fiel pulverig aus, zersetzte sich aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Pikrat schied sich aus wässeriger Lösung ölig aus.

Addition von Jodmethyl an das Methyläthyldiacetonalkamin.

Etwas Methyläthyldiacetonalkamin wurde mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und durch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schied sich das Jodmethylat in weißen nadelförmigen Kristallen aus. Der Kristallbrei wurde durch Waschen mit Äther vom überschüssig zugesetzten Jodmethyl befreit.

Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberchlorid entjodet. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats der Ammoniumbase wurde mit Platinchloridlösung versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Platindoppelsalzes abgedunstet. Die Kristalle wurden zerrieben und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·5423 *g* Substanz gaben 0·1377 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_{24}NOCl]_2+PtCl_4$
25·77	25·76

Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase fiel das Golddoppelsalz in hellgelben Flocken aus; es wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und fiel daraus als feines Pulver aus, das sich aber bald wieder zu Flocken zusammenballte. Es sintert bei 86° und schmilzt bei 90°.

0·1637 *g* Substanz gaben 0·0629 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{24}NOCl+AuCl_3$
Au	38·42	38·42

Benzoylderivat des Methyläthyldiacetonalkamins.

15 *g* Methyläthyldiacetonalkamin wurden vorsichtig mit 25 *g* Benzoylchlorid versetzt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion erstarrte das Gemisch zu langen weißen Kristallnadeln. Dieselben waren vermutlich das Chlorhydrat des Benzoylproduktes. Dazu wurden 200 *g* 10% wässeriger Natriumhydroxydlösung zugesetzt und bis zum Verschwinden des Geruches des Benzoylchlorids geschüttelt. Das Reaktionsprodukt schied sich nun als gelbes Öl ab; es wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde unter vermindertem Druck ausfraktioniert. Das Benzoylprodukt zeigte bei einem Druck von 15 *mm* einen Siedepunkt von 177°.

Es ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Das völlig trockene reine Benzoylprodukt gibt weder alkalische noch saure Reaktion; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bläut es Lackmuspapier augenblicklich. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther. Mit verdünnter Salzsäure gibt es ein wasserlösliches Chlorhydrat.

0·1883 *g* Substanz gaben 0·1576 *g* H_2O und 0·5068 *g* CO_2

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{24}NO_2$
C	73·41	73·20
H	9·30	9·25

Darstellung der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$ aus dem Methyläthyldiacetonalkamin.

20 *g* Methyläthyldiacetonalkamin wurden in das gleiche Volum gut eingekühlter, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen; die Temperatur wurde dabei stets unter 0° gehalten. Nach erfolgtem Eintragen wurden noch weitere 4 Volumina Bromwasserstoffsäure zugefügt und das Gemenge durch 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die ursprüngliche hellgelbe Mischung hatte dabei eine rotbraune Farbe angenommen. Der Röhreninhalt wurde dann auf dem Wasserbade bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft, hierauf mit 200 *g* wässeriger 33prozentiger Kalilösung unter Eiskühlung versetzt und aus einem Kupferkolben schnell abdestilliert. Das halogenfreie Destillat, das aus zwei Schichten bestand, wurde mit festem Kaliumhydroxyd versetzt, die Schichten im Scheidetrichter gesondert und das Amin mit festem Kali getrocknet. Beim Ausfraktionieren ergab sich ein Vorlauf von 110 bis 150°, die Hauptmenge von 150 bis 160° und ein geringer Nachlauf von 180 bis 200°, bestehend aus Methyläthyldiacetonalkamin. Bei nochmaligem Fraktionieren ging die ungesättigte Base bei 154 bis 156° über (unkorr.).

Sie ist eine farblose Flüssigkeit vom typischen Geruche der ungesättigten Amine. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther.

0·1732 *g* Substanz gaben 0·4351 *g* CO_2 und 0·2104 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N$
C	76·40	76·48
H	13·49	13·59

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer:

0·0697 *g* Substanz gaben, im Anilindampf vergast, 12·5 *cm*³ Luft von 20·5° bei einem Druck von 734·5 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N$
Molekulargewicht.	144	141·23

Die ungesättigte Base wurde in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt und dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Doppelsalzes eingeengt. Das Platinat schied sich in schön ausgebildeten Prismen des tetragonalen Systems aus. Die Mehrzahl der Prismen hatte an den Grundflächen Pyramiden aufgesetzt. Der Schmelzpunkt ist 157 bis 158°; bei 163° tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein.

0·3234 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·0910 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_9H_{19}N.HCl]_2+PtCl_4$
Pt	28·14	28·15

Das Golddoppelsalz fiel anfangs als feines hellgelbes Pulver aus, vereinigte sich aber dann zu Tröpfchen und bildete schließlich ein rotgelbes sirupöses Öl, das sich allmählich unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzte.

Das pikrinsaure Salz fiel aus wässeriger Lösung in Flocken aus. Beim Erhitzen schmolz es unter Wasser und bildete dann beim Erkalten Knollen von kristallinischer Struktur. Aus heißem Wasser umkristallisiert, fällt es in Körnern aus, die aus Konglomeraten mikroskopisch kleiner Kriställchen bestanden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser zeigte es den Schmelzpunkt 83 bis 85°.

Aus alkoholischer Lösung kristallisierte das Pikrat in langen gelben Nadeln aus. Diese zeigten den Schmelzpunkt 72°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser schmolzen sie bei 83°.

0·2210 *g* Substanz gaben 0·3927 *g* CO_2 und 0·1160 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{22}N_4O_7$
C	48·45	48·60
H	5·83	6·00

Das Oxalat der Base versuchten wir sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung darzustellen. Das Salz ist jedoch in diesen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es unmöglich war, auch aus den konzentriertesten Lösungen eine Fällung zu erhalten. In einer Kältemischung erstarren die Lösungen zu glasartigen, harten Massen.

Das Pikrolonat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt. Beim Erkalten fiel es aus seiner heiß gesättigten Lösung als gelbes, feines Pulver aus; es wurde abgesaugt, mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, auf Tonplatten abgepreßt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es sintert bei 127° und schmilzt bei 132 bis 133°.

Addition von Jodmethyl an die ungesättigte Base $C_9H_{19}N$.

Die Base $C_9H_{19}N$ wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl versetzt und durch Kühlung die Einwirkung gemäßigt. Das Jodmethylat, das sich in weißen Kristallen ausschied, wurde vom überschüssig zugesetzten Jodmethyl abgesaugt und mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das Jodmethylat in Wasser gelöst und mit Silberchlorid entjodet.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Das Golddoppelsalz schied sich sofort in groben gelben Flocken aus. Es wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Beim Umkristallisieren aus kochendem Wasser tritt Zersetzung ein.

0·6350 *g* vakuumtrockenes, gefälltes Doppelsalz gaben 0·2542 *g* Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl+AuCl_3$
Au..........	40·03	39·82

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase erfolgte zunächst keine Fällung. Es mußte daher im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Doppelsalzes eingeengt werden. Dieses schied sich in gedrungenen tetragonalen Prismen aus. Es sintert bei 156° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 157°.

0·5809 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·1572 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_{22}NCl]_2+PtCl_4$
Pt	27·06	27·05

Darstellung des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} aus der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$.

15 *g* ungesättigte Base wurden mit 45 *g* Jodmethyl (d. i. die dreifache theoretische Menge) vorsichtig in einem gut schließenden Pulverglas versetzt und durch Eiskühlung die ziemlich lebhafte Reaktion gemäßigt. Es schied sich sofort ein rein weißer Niederschlag des Jodmethylates aus. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet und es wurde das Gemenge nun bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 12stündigem Stehen wurde das Additionsprodukt vom überschüssig zugesetzten Jodmethyl abgesaugt und mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen. Das Jodmethylat ist sehr hygroskopisch und zerfließt beim Stehen an der Luft. Es wurde nach dem Abdunsten des Äthers in wenig Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet. Das entstandene Jodsilber und überschüssig zugesetzte Silberoxyd wurden abgesaugt und gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck (14 *mm*) auf ungefähr 100 cm^3 eingeengt. Das überdestillierende Wasser zeigte dabei eine nur schwache alkalische Reaktion.

Nachdem genügend eingeengt worden war, wurde unter Atmosphärendruck weiter destilliert. Das Destillat reagierte nunmehr stark alkalisch und hatte den charakteristischen

Amingeruch. Es schied sich in zwei Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die spezifisch leichtere wurde nun mit stark verdünnter Salzsäure gut gewaschen, dann mit geglühter Pottasche getrocknet und rektifiziert. Die Gesamtmenge ging sofort zwischen 74·5 und 75° über.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche; er besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen und fluoresziert bläulich. An der Luft verfärbt er sich mit der Zeit bräunlich und verliert dabei seine leichte Beweglichkeit. In Wasser ist der Kohlenwasserstoff fast unlöslich, in Alkohol sowie in Äther ist er leicht löslich.

Die Ausbeute betrug 54% der berechneten Menge.

0·1486 *g* Substanz gaben 0·4755 *g* CO_2 und 0·1634 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·28	87·70
H	12·22	12·30

Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer:

0·0560 *g* Substanz gaben, im Anilindampf vergast, 17·2 *cm*³ Luft von 20·5° bei einem Druck von 734·5 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
Molekulargewicht	82	82·10

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10}.

0·3134 *g* Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 *cm*³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dann unter Eiskühlung mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Gleich nach Zusatz der ersten Tropfen erfolgte geringe Abspaltung von Bromwasserstoffgas.

Im ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br............	0·6512 *g*	0·6104 *g*

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} mittels Kaliumpermanganat.

In einer geräumigen, gut schließenden Stöpselflasche wurden 12 *g* kristallisierte Soda in 1 *l* destillierten Wassers gelöst. Diese Lösung wurde gut eingekühlt und ihr dann 2 *g* Kohlenwasserstoff zugefügt. Unter Wasserkühlung wurden dann ungefähr 100 cm^3 einer ungefähr $^1/_5$ normalen Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, so daß gerade noch Entfärbung eintrat.

Das Gemenge wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten übergehenden Anteile hatten intensiven Acetongeruch. Es wurde darin Aceton mit Nitroprussidnatrium sowie mittels der Lieben'schen Jodoformreaktion nachgewiesen.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abgesaugt und auf dem Wasserbade eingedampft. Ein Teil der konzentrierten Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchloridlösung versetzt; eine Calciumoxalatfällung trat jedoch nicht ein.

Der Rest der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert.

Ein Teil des die flüchtigen Säuern enthaltenden Destillates wurde mit Bariumcarbonat am Rückflußkühler erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde auf Ameisensäure geprüft. Beim Kochen dieser Lösung mit Quecksilberchloridlösung erfolgte eine Fällung von Kalomel.

Ein anderer Teil der flüchtigen Säuren wurde mit Silberoxyd bis zur Neutralreaktion gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich Silberacetat in den charakteristischen Kristallnadeln aus. Es wurde umkristallisiert und getrocknet.

0·1862 *g* vakuumtrockenes Silbersalz gaben 0·1204 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·66	64·64

Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Extraktion mit Äther eine fixe Säure nicht isoliert werden.

Bei einer Wiederholung der Oxydation mit geringeren Mengen Permanganats gelang es mir, auch Oxalsäure nachzuweisen. Mit Calciumchlorid wurde eine Fällung erhalten; dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und in Schwefelsäure gelöst. Die schwefelsaure Lösung entfärbte Permanganat.

Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff.

2 *g* Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 25 *g* Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·4 in 75 *g* Wasser am Rückflußkühler durch mehrere Stunden gekocht; dabei löste sich der Kohlenwasserstoff allmählich in der wässerigen Lösung auf. Nun wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und aus der neutralen Flüssigkeit einige Kubikzentimeter überdestilliert. Im Destillate konnte Aceton nachgewiesen werden.

Die neutralisierte Lösung wurde dann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingeengt und mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von Calciumchlorid erfolgte Trübung und Ausscheidung eines Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und gut gewaschen; unter dem Mikroskope zeigte er die Kristallformen des Calciumoxalates, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst entfärbte er Permanganat.

Identifizierung des Dimethyläthylamins.

Der alkalisch reagierende Bestandteil des Destillates, das bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs erhalten wurde, wurde mit verdünnter Salzsäure eingedampft, das gebildete Chlorhydrat des Dimethyläthylamins mit Kalilösung zerlegt und

das Amin abdestilliert. Nach dem Trocknen mit Kali wurde das Amin rektifiziert. Es zeigte den Siedepunkt 37 bis 38°.

Sein Golddoppelsalz wurde aus warmem Wasser umkristallisiert. Beim Erhitzen färbte es sich orangerot, sintert bei 207° und schmolz bei 208°. Bei 214° begann die Schmelze Blasen zu werfen und zersetzte sich bei 222° unter starkem Aufschäumen.

0·2000 *g* Substanz gaben 0·0955 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_4H_{11}NHCl]+AuCl_3$
Au	47·75	47·73

Das Dimethyläthylamin, das hier erhalten wurde, war also mit dem beim Abbau des *N*-Äthyl-α-γγ-trimethyltrimethyleniminss gewonnenen identisch.

Identitätsnachweis der Base $C_9H_{19}N$ aus dem *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin und der Base $C_9H_{19}N$ aus dem Methyläthyldiacetonalkamin.

Die aus dem *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin gewonnene Base *(a)* siedet bei .... 154 bis 156°

Die aus dem Methyläthyldiacetonalkamin gewonnene Base *(b)* siedet bei .... 154 bis 156°

Das Golddoppelsalz der Base *(a)* ist ölig und zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Golddoppelsalz der Base *(b)* ist ölig und zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Platinat der Base *(a)* kristallisiert in tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

Das Platinat der Base *(b)* kristallisiert in tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

Das Platinat *(a)* schmilzt bei 159° und zersetzt sich bei 163°.

Das Platinat *(b)* schmilzt bei 157 bis 158° und zersetzt sich bei 163°.

Der Mischschmelzpunkt ist 157 bis 159°; Zersetzung erfolgt bei 163°.

Das Pikrat der Base *(a)* schmilzt bei .....$85^1/_2$ bis $86^1/_2$°

Das Pikrat der Base *(b)* schmilzt bei..........83 bis 84°

Der Mischschmelzpunkt beider ist...........82 bis 84°

Das Pikrolonat der Base *(a)* schmilzt bei...........137°

Das Pikrolonat der Base *(b)* schmilzt bei ....132 bis 133°

Der Mischschmelzpunkt beider ist.........132 bis 134°

Das Oxalat der Base *(a)* ist in Wasser, Alkohol und Äther überaus löslich; konzentrierte Lösungen erstarren beim Erkalten zu glasartigen, durchsichtigen Massen.

Das Oxalat der Base *(b)* zeigt genau dasselbe Verhalten.

Das Platindoppelsalz des Jodmethylates der ungesättigten Base *(a)* kristallisiert im tetragonalen System.

Das Platindoppelsalz des Jodmethylates der Base *(b)* kristallisiert im tetragonalen System.

Das Platinat *(a)* zersetzt sich bei ....156°

Das Platinat *(b)* zersetzt sich bei ....157°

Ein fein verriebenes Gemenge beider Platinate zersetzt sich bei......................................155°

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VII. Mitteilung)

von

Moritz Kohn und **Karl Schlegl.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Der eine von uns berichtete in den Monatsheften für Chemie,[1] daß das Methyldiacetonalkamin mit Äthylenoxyd ein basisches ε-Glykol, das Äthanolmethyldiacetonalkamin liefert:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2.CHOH.CH_3).NH.CH_3 + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2.CHOH.CH_3).N(CH_3)-CH_2.CH_2OH.$$

Wir haben zunächst die Richtigkeit dieser Auffassung durch Darstellung eines Diacetates dargetan.

Ferner haben wir die Oxydation des Glykols durchgeführt; hiebei konnte die Bildung einer N-haltigen Dicarbonsäure erwartet werden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2.CHOH.CH_3).N(CH_3)-CH_2.CH_2OH \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2.COOH).N(CH_3).CH_2.COOH \quad (A) \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(COOH).N(CH_3).CH_2.COOH \quad (B) \end{matrix}$$

[1] 1905, p. 473.

Unsere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß unter Sprengung des Moleküls Sarcosin, Aceton, Essigsäure und Kohlensäure entstehen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C.\,N.CH_2.CH_2OH \\ | \\ CH_2.\,CHOH.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CO + NH.CH_2COOH \\ \qquad + CO_2 + CH_3COOH. \end{array}$$

Es werden ferner in dieser Abhandlung eine Anzahl tertiärer, aus dem Methyldiacetonalkamin bei der Alkylierung entstehender Aminoalkohole beschrieben.

Bei der Einwirkung von Allyljodid wurde das Methylallyldiacetonalkamin, bei der Einwirkung von Propyljodid das Methylpropyldiacetonalkamin, bei der Einwirkung von Benzylchlorid das Methylbenzyldiacetonalkamin erhalten:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!\begin{array}{c}C.N\\|\\CH_2CHOHCH_3.\end{array}\!\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{R^1}$$

Der tertiäre Charakter dieser Aminoalkohole wurde durch ihr Verhalten gegen Jodmethyl nachgewiesen.

Es wird auch eine verbesserte Methode zur Darstellung des Dimethyldiacetonalkamins beschrieben, das der eine von uns durch Reduktion der bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Mesityloxyd entstehenden Ketonbase, des Dimethyldiacetonamins, in schlechter Ausbeute erhalten hatte.[2]

Es erschien uns nämlich wahrscheinlich, daß diese schlechte Ausbeute durch den Zerfall des Dimethyldiacetonamins in Dimethylamin und Mesityloxyd begründet sei. Wir haben daher, von der Erwägung ausgehend, daß durch Arbeiten bei tiefer Temperatur diese Dissoziation der Ketonbase bedeutend verringert werden könne, bei niedriger Temperatur

---

[1] R = Allyl, Propyl oder Benzyl.

[2] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, *25*, 139 bis 141 (1904).

operiert. In der Tat ist es uns gelungen, auf diese Weise eine bedeutende Verbesserung der Darstellungsmethode dieses Aminoalkohols zu erzielen.

Das Dimethyldiacetonalkamin lieferte, mit Jodäthyl im Einschmelzrohre erhitzt, ein Jodäthylat, das sich identisch erwies mit dem von Kohn und Morgenstern dargestellten Jodmethylat des Methyläthyldiacetonalkamins.[1]

Unter dem Einflusse von Bromwasserstoff entstand aus dem Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$ das Bromhydrat des 4-Brom-2-dimethylamino-2-methylpentans, das allerdings in verunreinigter Form vorlag, aber tatsächlich das erwartete Produkt darstellte, da sich hieraus durch Behandlung mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine bromfreie, einsäurige, tertiäre Base von ungesättigtem Charakter $C_8H_{17}N$, ein Isomeres einer von M. Kohn[2] auf anderem Wege erhaltenen ungesättigten Base, gewinnen ließ:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{\overset{}{C}}.N\!<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{2\,HBr}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2CHBrCH_3}{C}.N\!<\!\!\begin{array}{c} CH_3HBr \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \\ KOH \end{array} \begin{array}{l} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH{=}CH{-}CH_3}{C}.N\!<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad (1) \\[2ex] \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_2.CH{=}CH_2}{C}.N\!<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad (2) \end{array}$$

Aus dieser ungesättigten Base wurde durch Addition von Jodmethyl und trockene Destillation des entsprechenden Ammoniumhydroxyds neben Trimethylamin ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhalten, identisch mit dem von M. Kohn[3] bei der erschöpfenden Methylierung des N-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins, sowie von Kohn und Morgenstern[4] bei der

---

[1] Kohn und Morgenstern, VI. Mitteilung.

[2] Annalen, *351*, 146.

[3] Annalen, *351*, 146 u. f.

[4] VI. Mitteilung und VIII. Mitteilung.

erschöpfenden Methylierung des *N*-Äthyl-α, γ, γ-Trimethyltrimethylenimins und schließlich aus dem Methyläthyldiacetonalkamin erhaltenen Produkte.

Es geht dies nicht nur aus seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch aus dem Verhalten gegen Brom wie auch bei der Oxydation deutlich hervor.

Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganats wurden, ebenso wie in den erwähnten Fällen, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton sowie geringe Mengen von Oxalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure erheblichere Mengen von Oxalsäure erhalten.

Die Bildung dieser Oxydationsprodukte läßt sich wohl am einfachsten erklären, wenn man das erwähnte Hexin als 4-Methyl-1, 3-Pentadiën auffaßt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!> C = CH$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH = CH_2.$$

Unter Zugrundelegung dieser Annahme für den Kohlenwasserstoff läßt sich für die ungesättigte Base, aus der er gewonnen werden kann, wohl nur die Formel (2) in Betracht ziehen.

Acetylierung des Äthanolmethyldiacetonalkamins.

5 *g* Substanz wurden mit dem zweifachen Überschuß an frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Das Gemisch erwärmte sich selbst bis zum Sieden. Unter vermindertem Drucke wurde sodann das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, das reine Diacetat ging bei 159° unter einem Drucke von 15 *mm*, bei 160° unter einem Drucke von 17 *mm* über. Es ist geruchlos, farblos, schwerer als Wasser, schwach basisch, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Salzsäure. Um nachzuweisen, daß wirklich das Diacetat vorliegt, haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn für ausreichend erachtet und es ergab dieselbe folgendes Resultat:

0·0382 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 157 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N(OCOCH_3)_2$
M..........	257·9	259·29

Oxydation des Äthanolmethyldiacetonalkamins.

15 *g* Substanz und ein Gemisch von 21 *g* Chromtrioxyd (d. i. etwa die für 4 O berechnete Menge), 22 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 88 cm^3 Wasser wurden zusammengegossen. Sofort trat kräftige Erwärmung auf, die sich immer mehr steigerte und schließlich den Kolbeninhalt zum Sieden erhitzte. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte, was nach einer Stunde der Fall war. Bei der Oxydation entweicht Kohlendioxyd.

Die gebildeten flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf abgeblasen.

Aus dem Destillationsrückstande wurde durch überschüssiges Baryumhydroxyd das Chromoxyd und die Schwefelsäure ausgefällt, hierauf filtriert und im Filtrat das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat niedergeschlagen. Das Filtrat enthielt nun das Baryumsalz der entstandenen Aminosäure Es wurde auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt und die Aminosäure durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus ihrem Baryumsalz in Freiheit gesetzt. Durch Digestion dieser Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, das nach den Angaben von Heintz[1] aus Kupfersulfat und Barythydrat dargestellt worden war, auf dem Wasserbad und darauffolgendes Kochen wurde nach der Filtration eine tiefblaue Lösung erhalten. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich im Vakuum über Schwefelsäure rhombische Prismen von dunkelblauer Farbe und deutlich ausgeprägter Form aus. Die Kristalle, durch Lösen in Wasser und neuerliche Abscheidung gereinigt, wurden gepulvert und bei 135° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

---

[1] Annalen, *198*, 49.

Die Analyse ergab:

0·4123 *g* Substanz lieferten 0·1331 *g* CuO, d. i. 0·1063 *g* Cu.
0·2312 *g* Substanz lieferten 0·0744 *g* CuO, d. i. 0·0594 *g* Cu.
0·2764 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3068 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Sarcosin, $C_6H_{12}N_2O_4Cu$	Berechnet für Säure *B*, $C_7H_{11}NO_4Cu$	Berechnet für Säure *A*[1] $C_8H_{13}NO_4Cu$
C	30·27	30·03	35·48	38·28
H	4·88	5·05	4·69	5·24
Cu	25·78 und 25·71	26·52	26·87	25·36

Die erhaltenen Zahlen stimmen annähernd für das Kupfersalz des Sarcosins.

Das Kupfersalz einer anderen Darstellung gab:

0·2821 *g* Substanz lieferten 0·0925 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_4Cu$
Cu	26·20	26·52

Das Destillat, welches die flüchtige Säure enthielt, wurde mit Baryumcarbonat versetzt, eingeengt, die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure abdestilliert und durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz überführt.

0·2483 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten beim Glühen 0·1602 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für CH_3COOAg
Ag	64·52	64·64

Methylallyldiacetonalkamin.

10 *g* frisch destillierten Methyldiacetonalkamins wurden mit 12·5 *g* (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destillierten Allyljodids in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Beim Schütteln trat Mischung unter lebhafter

[1] Siehe Einleitung.

Erwärmung ein. Schließlich wurde zur Vollendung der Reaktion noch eine Stunde im Ölbade zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer weißen Masse, die in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und zur Entfernung des unangegriffenen Allyljodids ausgeäthert wurde. Das beim Eintragen von festem Ätzkali abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und über festem Kali getrocknet. Die Fraktionierung lieferte ein bei 212 bis 215° (unkorr.) siedendes Öl, das jenen charakteristischen lauchartigen Geruch besitzt, den die Allylgruppe als Substituent chemischen Verbindungen verleiht.

Das Methylallyldiacetonalkamin reagiert alkalisch, ist farblos, in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol und Äther.

I. 0·2085 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5322 *g* Kohlensäure und 0·2294 *g* Wasser.

II. 0·1995 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5086 *g* Kohlensäure und 0·2188 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
	I	II	
C	69·61	69·53	70·07
H	12·23	12·19	12·38

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0519 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 331·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
M	165·9	171·25

Beim Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Substanz fiel das Aurichlorat als gelber wolkiger Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit in ein Öl verwandelte.

Nach dem Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung schieden sich gleich körnige, orangefarbene Kriställchen aus.

0·3653 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0952 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.HCl)_2PtCl_4$
Pt	26·06	25·90

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 191·5° unter Schwarzfärbung und Aufblähen.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{10}H_{21}NO$.

2 *g* Base wurden mit einem Überschuß von Jodmethyl über Nacht stehen gelassen. Hiebei war das Reaktionsgemisch zu einer weißen Masse erstarrt, die zur Entfernung des unverändert gebliebenen Jodmethyls mit Äther ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt wurde. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde mit Goldchloridlösung versetzt, worauf eine lichtgelbe, voluminöse Fällung entstand, die aber bald in ein Öl überging.

Der andere Teil schied nach dem Zusatz von Platinchloridlösung erst beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure kleine Kristalle aus.

0·4321 *g* vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1083 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	25·06	24·97

Methylpropyldiacetonalkamin.

21 *g* frisch destilliertes Methyldiacetonalkamin wurden mit 25 *g* (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destillierten Propyljodids im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Bades war 110°. Nach etwa 5 Minuten trat Trübung ein und das entstandene Produkt sott erst, als die Temperatur des Bades 160° war. Nach einstündigem Kochen

war das Gemisch vollständig homogen und nahm beim Abkühlen sirupöse Konsistenz an. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und vom unangegriffenen Propyljodid durch Extraktion mit Äther befreit. Das beim Eintragen von festem Kali abgeschiedene braune Öl wurde in ätherischer Lösung über Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Destillation unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 212 bis 215° (unkorr.) über und die folgende Fraktionierung lieferte eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 213 bis 215° (unkorr.), die basischen Charakter und deutlichen Amingeruch zeigte, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther war.

I. 0·2195 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5583 *g* Kohlensäure und 0·2693 *g* Wasser.

II. 0·1781 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4534 *g* Kohlensäure und 0·2184 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_{23}NO$
C	69·37	69·43	69·26
H	13·63	13·63	13·40

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0465 *g* Substanz lieferten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 289·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{23}NO$
M	170·3	173·27

Zu der salzsauren Lösung der Base wurde Goldchloridlösung im Überschuß zugefügt, worauf sofort eine lichtgelbe, voluminöse Fällung entstand, die mit kleinen Öltröpfchen durchsetzt war. Nach kurzer Zeit erstarrte alles beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem grobkristallinischen Pulver, welches sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Braunfärbung zersetzte.

Das Chloroplatinat schied sich bald nach dem Versetzen der salzsauren Lösung des Aminoalkohols mit Platinchlorid-

lösung in Form körniger kleiner Kristalle von rötlichgelber Farbe aus.

0·1890 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2209 *g* CO_2 und 0·1108 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{23}NO.HCl)_2PtCl_4$
C..........	31·88	31·74
H..........	6·51	6·41

0·3616 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0933 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{23}NO.HCl)_2PtCl_4$
Pt..........	25·80	25·77

Das Platindoppelsalz wird bei 192° dunkel und zersetzt sich bei 195° unter starkem Aufblähen.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{10}H_{23}NO$.

2 *g* Base wurden mit einem Überschuß an Jodmethyl über Nacht stehen gelassen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des unverändert gebliebenen Jodmethyls mit Äther ausgewaschen, hierauf in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet.

Beim Zusatz von Goldchloridlösung zu einem Teile der wässerigen Lösung des Chlormethylats fiel das Golddoppelsalz in Form eines lichtgelben, wolkigen Niederschlages aus, zersetzte sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Braunfärbung.

Das Chloroplatinat schied sich erst beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlormethylats in Form krümeliger Kriställchen von rötlicher Farbe aus.

0·3897 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0969 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{23}NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt..........	24·87	24·85

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 150° unter Dunkelfärbung.

Methylbenzyldiacetonalkamin.

18 *g* frisch destilliertes Methyldiacetonalkamin wurden mit 18 *g* (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destilliertem Benzylchlorid in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Das Gemisch wurde im Ölbade 2 Stunden auf 130° erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Abkühlen zu einer weißlichen Masse. Durch Ausschütteln mit Äther wurde aus der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Lösung das unangegriffene Benzylchlorid extrahiert. In die wässerige Lösung wurde Stangenkali bis zur Sättigung eingetragen, wobei sich ein bräunliches Öl abschied, das in ätherischer Lösung über Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers einer Vakuumdestillation unterworfen wurde. Nach einem kleinen Vorlauf ging bei 169 bis 171° unter einem Drucke von 18 *mm* ein farbloses Öl über, welches das Methylbenzyldiacetonalkamin darstellte.

Dieses ist ein stark lichtbrechendes Liquidum, leichter als Wasser, in diesem unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther. Es reagiert alkalisch und ist fast geruchlos.

0·2580 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7154 *g* Kohlensäure und 0·2425 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}NO$
C..........	75·62	75·93
H..........	10·44	10·50

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0512 *g* Substanz bewirkten, im Naphthalindampf vergast, eine Druckerhöhung von 257 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}NO$
M..........	228·5	221·27

Das Golddoppelsalz des Aminoalkohols ist ölig.

Das Platindoppelsalz fiel gleich beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung als ziegelrotes Kristallmehl aus, das auch in heißem Wasser schwer löslich war und dessen Analyse folgendes ergab:

0·2118 *g* vakuumtrockenen Chloroplatinates gaben bei der Verbrennung 0·3076 *g* Kohlensäure und 0·1040 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{23}NO.HCl)_2PtCl_4$
C..........	39·62	39·43
H..........	5·46	5·69

0·4017 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0913 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt..........	22·73	22·86

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 197 bis 198°.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{14}H_{23}NO$.

Die Operationen waren dieselben wie bei der Darstellung der Jodmethylate des Methylallyl- und des Methylpropyldiacetonalkamins. Das Reaktionsprodukt war eine feste weiße Masse.

Das Golddoppelsalz des Chlormethylats des Methylbenzyldiacetonalkamins stellte einen gelben wolkigen Niederschlag dar, der mit vielen Öltröpfchen durchsetzt war. Doch erstarrte schließlich alles zu einem kristallinischen Pulver.

0·2849 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0976 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}NO.AuCl_4$
Au..........	34·26	34·28

Das Platindoppelsalz fiel, ähnlich wie beim tertiären Amin selbst, gleich beim Versetzen der wässerigen Lösung des

Chlormethylats mit Platinchloridlösung als ziegelrotes Kristallmehl aus.

0·3256 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0722 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{23}NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt..........	22·18	22·13

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 82 bis 84°.
Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 167 bis 168°.

Verbesserung der Darstellung des Dimethyldiacetonalkamins.

100 *g* einer 33prozentigen wässerigen Lösung von Dimethylamin und 72 *g* Mesityloxyd wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht und so lange geschüttelt, bis Mischung zu einer lichtgelben Flüssigkeit eingetreten war, die dann in einer Eis-Kochsalzmischung 8 Stunden bei —10 bis —15° stehen gelassen wurde. Dann wurde unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die doppelte der berechneten Menge vierprozentigen Natriumamalgams in kleinen Partien unter häufigem Umrühren eingetragen, wobei durch Zufügung von Salzsäure das Reduktionsgemisch stets sauer gehalten wurde. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde zwischen 0 und —5° gehalten. Im übrigen wurde nach den Angaben verfahren, die bei der Darstellung des Methyldiacetonalkamins der eine von uns[1] gemacht hat. Die Ausbeute betrug 37 *g* Rohprodukt. Die reine Base siedet bei 188 bis 190°, doch geht das meiste bei 188 bis 189° über.

Addition von Jodäthyl an das Dimethyldiacetonalkamin.

3·5 *g* Dimethyldiacetonalkamin und 10 *g* Äthyljodid (d. i. die doppelte der berechneten Menge) wurden im Einschmelzrohr 2 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine weiße Masse, die zur Entfernung des unverändert gebliebenen Äthyljodids mit Benzol extrahiert

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, *25*, 139 bis 141 (1904).

wurde. Der weiße Rückstand wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad eingeengt.

Mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde dann das Jodäthylat entjodet und die vom überschüssigen Chlorsilber und gebildeten Jodsilber abfiltrierte wässerige Lösung einerseits mit Platinchloridlösung, andrerseits mit Goldchloridlösung versetzt.

Das Platindoppelsalz des Chloräthylats des Dimethyldiacetonalkamins schied sich nach einiger Zeit in kleinen, orangegelben, rundlichen Kristallen aus.

0·3468 *g* vakuumtrockenen Chloroplatinats ließen beim Glühen 0·0893 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{24}NOCl)_2PtCl_4$
Pt..........	25·75	25·77

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 156 bis 158° unter Verfärbung und starkem Aufblähen.

Das Golddoppelsalz fiel beim Zusatz der ersten Tropfen Goldchlorids ölig aus, erstarrte aber bald zu einem lichtgelben Kristallmehl. Es wurde, weil die frische Fällung keine guten Analysenresultate lieferte, aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei es sich in gelben Schüppchen ausschied.

0·3573 *g* vakuumtrockenen Aurichlorats ließen beim Glühen 0·1375 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{24}NOCl)AuCl_3$
Au..........	38·49	38·42

Das Golddoppelsalz sintert bei 86° und schmilzt bei 88 bis 90°.

Darstellung und Eigenschaften der Base $C_8H_{17}N$.

50 *g* Dimethyldiacetonalkamin wurden unter sehr guter Kühlung zu dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugefügt. Das Gemisch wurde im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 95 bis 100° erhitzt. Danach zeigte der

Rohrinhalt dunkelbraune Färbung. Er wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Bromwasserstoff befreit und konzentriert, der sirupöse Rückstand mit 50prozentiger Kalilauge vermischt und aus einem Kupferkolben mit vorgelegtem Kühler rasch abdestilliert, so lange Öltröpfchen übergingen. Im Destillat hatte sich eine ölige Schichte abgeschieden, die abgehoben, über festem Kali getrocknet und der Destillation unterworfen wurde.

Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 137 bis 140° über.

Die nachfolgende Fraktionierung ergab als Siedepunkt der reinen Base 138 bis 140°. Die Ausbeute betrug 31 *g* Rohprodukt. Die Base $C_8H_{17}N$ hat einen durchdringenden Amingeruch, ist farblos und leicht beweglich, in Wasser schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Äther.

0·1826 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5060 *g* Kohlensäure und 0·2253 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
C	75·58	75·47
H	13·71	13·50

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ergab:

0·0700 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, ein Volumen von 14·3 *cm*³, abgelesen bei 19·5° und 737·9 *mm* Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
M	124·8	127·2

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung fiel das Aurichlorat als voluminöser Niederschlag, der aber sehr bald in ein rötliches Öl überging, das sich wieder nach einiger Zeit unter Goldabscheidung zersetzte.

Das Chloroplatinat schied sich einige Sekunden nach Zusatz der Platinchloridlösung in körnigen, orangeroten Kriställchen aus.

0·3393 *g* vakuumtrockenen Platindoppelsalzes ließen beim Glühen 0·0986 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt..........	29·06	29·34

Es zersetzt sich bei 176° unter Dunkelwerden und sehr starkem Aufblähen.

Das Pikrat fiel beim Versetzen der wässerigen Suspension der Base mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung (wobei darauf geachtet wurde, daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagierte) als flockiger lichtgelber Niederschlag, der sich beim Kochen, ohne zu schmelzen, in der Flüssigkeit löste und sich beim Erkalten in Form langer, dünner, gelber Nadeln wieder ausschied.

0·2064 *g* vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3539 *g* Kohlensäure und 0·0971 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$
C..........	46·77	47·15
H..........	5·23	5·67

Das Pikrat beginnt bei 174° dunkel zu werden und schmilzt bei 175° unter Aufschäumen.

Die von dem einen von uns durch Addition von Jodmethyl an das *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin und Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Ammoniumhydroxyd dargestellte Base $C_8H_{17}N$,[1] die ebenfalls bei 138 bis 140° siedet, zeigt folgende Unterschiede:

Das Aurichlorat ist eine voluminöse Fällung, die sich beim Versuch, sie aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Goldabscheidung zersetzte.

Das Pikrat wurde durch Kochen der wässerigen Suspension der Base mit fester Pikrinsäure hergestellt und schmolz beim

[1] Annalen, *351*, 146.

Erhitzen unter Wasser zu einem dicken Öle. Das trockene Pikrat zeigte den Schmelzpunkt 121 bis 124°.

In Anbetracht dieser Umstände ist eine Isomerie zwischen den beiden Basen anzunehmen.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_8H_{17}N$.

Die ungesättigte Base wurde tropfenweise mit einem Überschuß von Jodmethyl versetzt. Um die sonst heftige Reaktion zu mildern, wurde zeitweise mit Eis gekühlt. Schließlich blieb das Gemisch fast 50 Stunden stehen. Das sehr harte, weiße Reaktionsprodukt wurde schnell gepulvert und mit Äther so lange gewaschen, bis der Jodmethylgeruch verschwunden war. Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Jodmethylat in möglichst wenig Wasser gelöst und ein Teil zur Darstellung des Gold- und des Platindoppelsalzes mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet.

Das Aurichlorat fiel als gelber wolkiger Niederschlag, zersetzte sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren.

Das Chloroplatinat kristallisierte erst nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form strahlenförmig angeordneter Nädelchen von rötlichgelber Farbe.

0·3572 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1005 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt..........	28·14	28·15

Es rötet und zersetzt sich unter starkem Aufblähen bei 177°.

Überführung des Jodmethylats der Base $C_8H_{17}N$ in einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10}.

Das in möglichst wenig Wasser gelöste Jodmethylat wurde durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbad in das Ammoniumhydroxyd übergeführt, das nach

dem Abdestillieren der Hauptmenge des Wassers unter vermindertem Drucke der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen wurde, die unter bedeutender Schaumbildung vor sich ging.

Der nach dem Wasser übergehende Anteil bildete eine weißliche, auf dem Wasser schwimmende Schichte. Das Öl wurde abgehoben, mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des anhaftenden Trimethylamins durchgeschüttelt und schließlich über geglühter Pottasche getrocknet. Bei der Fraktionierung zeigte der Kohlenwasserstoff den Siedepunkt 74 bis 75°. Er hat ligroinartigen Geruch, ist farblos und zeigt schwache, blaue Fluoreszenz; an der Luft nimmt er eine gelbliche Farbe an. Er ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther. Die Ausbeute betrug 8·5 *g* aus 25 *g* ungesättigter Base.

0·1341 *g* Kohlenwasserstoff lieferten bei der Verbrennung 0·4300 *g* Kohlensäure und 0·1459 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·46	87·70
H	12·09	12·30

Eine nach Viktor Meyer vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0·0453 *g* Kohlenwasserstoff lieferten, im Toluoldampf vergast, ein Volumen von 12·4 cm^3, abgelesen bei 13° C. und 737 *mm* Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
M	90·3	82·1

Die wässerige Schichte des Destillates wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, das Chlorhydrat mit Kalilauge erwärmt und das entwickelte Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung wurde mit Platinchloridlösung versetzt und nach einiger Zeit schieden sich im Vakuum über Schwefelsäure prächtige rötliche Kristalle aus.

0·3336 *g* Substanz (vakuumtrocken) ließen beim Glühen 0·1226 *g* metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_3H_9N
Pt	36·75	36·91

Bromierung des Kohlenwasserstoffes C_6N_{10}.

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° eine titrierte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zufließen gelassen, bis der nächste Tropfen dauernde Rotfärbung erzeugte.

0·3670 *g* Substanz verbrauchten 15·8 cm^3 der Bromlösung, d. i. 0·7119 *g* Brom, da 1 cm^3 der Lösung 0·0451 *g* Brom enthielt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br	0·7119 *g*	0·7152 *g*

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10}.

2 *g* Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 12 *g* Soda in $1^1/_2$ *l* Wasser vermischt und mit etwa 120 cm^3 einer $^1/_5$ normalen Kaliumpermanganatlösung (d. i. einer ungenügenden Menge) versetzt.

Mit Wasserdampf wurde ein kleiner Teil abgeblasen und darin durch die Jodoformreaktion und mit Nitroprussidnatrium Aceton nachgewiesen.

Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeengt, mit Schwefelsäure erhitzt, angesäuert, abdestilliert und im Destillate, das also die flüchtigen Säuren entheilt, mit Sublimat Ameisensäure nachgewiesen. Der Rest des Destillates wurde mit Silberoxyd erhitzt, um die etwa entstandene Essigsäure in das Silbersalz überzuführen. Dieses kristallisierte beim Einengen der wässerigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure aus.

0·4278 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·2765 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:



	Gefunden	Berechnet für $CH_3COO\,Ag$
Ag............	64·63	64·64.

Es war somit in der Tat Essigsäure entstanden. Ein Teil der rückständigen Lösung von der ersten Wasserdampfdestillation lieferte, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchloridlösung versetzt, eine geringe Menge eines weißen, feinkristallinischen Niederschlages, der sich unter dem Mikroskop als Calciumoxalat erwies.

Oxalsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Salpetersäure.

2 *g* Kohlenwasserstoff wurden mit 25 cm^3 rauchender Salpetersäure und 75 cm^3 Wasser in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler drei Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Hiebei schied sich eine gelbe, harzige Verunreinigung ab. Von dieser wurde die Flüssigkeit abfiltriert, eingeengt und, nachdem die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert worden war, mit Calciumchlorid versetzt. Es fiel ein weißer, fein kristallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop als Calciumoxalat erkannt wurde.

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VIII. Mitteilung)

von

Moritz Kohn und **Otto Morgenstern.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

In der sechsten Mitteilung haben wir gezeigt, daß die erschöpfende Methylierung des *N*-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimins zu einer ungesättigten Base, dem 2-Methyl-2-Methyläthylaminopenten(4), und zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem 4-Methyl-1, 3-pentadiën, führt:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\ .\ \ N.C_2H_5\\ |\qquad\ \ |\\ CH_2.CH.CH_3\end{array}\longrightarrow\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\ .\ N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\\ |\\ CH_2\ .\ CH{=}CH_2\end{array}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C+H_2O+[CH_3]_2NC_2H_5\\ \|\\ CH.CH{=}CH_2\end{array}$$

Die ungesättigte Base $C_9H_{19}N$ hatte sich außerdem noch aus dem Methyläthyldiacetonalkamin durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Destillation des hiebei entstehenden 2-Methyl-2-methyläthylamino-4-brompentans mit starker Kalilauge erhalten lassen:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\ .\ N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\\ |\\ CH_2.CHOH.CH_3\end{array}\xrightarrow[HBr]{}\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}CN\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\\ |\\ CH_2.CHBrCH_3\end{array}\xrightarrow[KOH]{}$$

$$\longrightarrow\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\ .\ N\!<\!\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_5\end{array}\\ |\\ CH_2.CH{=}CH_2.\end{array}$$

Es konnte in Hinblick auf diese Beobachtungen vermutet werden, daß auch die erschöpfende Methylierung des *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins, über die der eine von uns, ohne sie aufzuklären, berichtet hat,[1] in der analogen Weise

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C \ . \ N.CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_2 . CH.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C.N[CH_3]_2 \\ | \\ CH_2 . CH{=}CH_2 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C + H_2O + [CH_3]_3N \\ \| \\ CH . CH{=}CH_2 \end{array}$$

erfolgt sei, und daß die ungesättigte Base $C_8H_{17}N$ sich auch aus dem Dimethyldiacetonalkamin durch Bromierung und Behandeln des hiebei entstehenden 2-Methyl-2-dimethylamino-4-brompentans mit Kalilauge erhalten lassen werde:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C . N[CH_3]_2 \\ | \\ CH_2.CHOH.CH_3 \end{array} \xrightarrow{HBr} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C . N[CH_3]_2 \\ | \\ CH_2.CHBr.CH_3 \end{array} \xrightarrow{KOH}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C . N[CH_3]_2 \\ | \\ CH_2 . CH{=}CH_2. \end{array}$$

Es haben jedoch Kohn und Schlegl[2] nachgewiesen, daß die aus dem Dimethyldiacetonalkamin nach dem angegebenen Verfahren gewinnbare Base, das 2-Methyl-2-Dimethylamino-penten (4), verschieden ist von der ungesättigten Base $C_8H_{17}N$, die aus dem *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin durch Addition von Jodmethyl und Destillation des entsprechenden Ammoniumoxydhydrates mit Kali hervorgeht.

Wir konnten jedoch zeigen, daß aus beiden ungesättigten Basen $C_8H_{17}N$ derselbe Kohlenwasserstoff C_6H_{10} entsteht, für den wir die Struktur des 4-Methyl-1,3-pentadiëns als sehr wahrscheinlich erwiesen. Von den vier Aufspaltungsprodukten des *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins, die sich überhaupt voraussehen lassen, können aber nur die beiden Basen, das

[1] Annalen, *351*, 134 u. f.

[2] VII. Mitteilung.

2-Methyl-2-Dimethylaminopenten (4) [I] und das 2-Methyl-4-Dimethylaminopenten (2) [II.],

$$
\begin{array}{l}
\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \;.\; N{-}CH_3 \\
\quad\;\; | \qquad\quad | \\
\quad CH_2 \,.\, CH.CH_3
\end{array}
\quad
\begin{array}{l}
\nearrow \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C : N \!<\! \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad (I.) \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad CH_2 \,.\, CH{=}CH_2 \\[1ex]
\searrow \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \quad N \!<\! \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad (II.) \\
\qquad\qquad\quad \| \qquad | \\
\qquad\qquad CH \,.\, CH.CH_3
\end{array}
$$

das 4-Methyl-1,3-pentadiën liefern.

Auf Grund der oben angeführten Verschiedenheit muß also für die ungesättigte Base $C_8H_{17}N$ aus dem N-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin die Formel II in Anspruch genommen und das Schema für die erschöpfende Methylierung des N-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins folgendermaßen geschrieben werden:

$$
\begin{array}{l}
\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \;.\; N \,.\, CH_3 \\
\quad\;\; | \qquad\;\; | \\
\quad CH_2 \,.\, CH.CH_3
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \quad N \!<\! \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \\
\quad\;\; \| \qquad | \\
\quad CH \,.\, CH.CH_3
\end{array}
\longrightarrow
$$

$$
\longrightarrow
\begin{array}{l}
\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C + H_2O + [CH_3]_3N. \\
\quad\;\; \| \\
\quad CH \,.\, CH{=}CH_2
\end{array}
$$

Inwieweit diese Auffassung, die wir mit allem Vorbehalt geben, richtig ist, müssen erst spätere Untersuchungen lehren.

Es erwies sich nötig, den bei der erschöpfenden Methylierung des N-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins von M. Kohn[1] schließlich erhaltenen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} neu darzustellen, um sein Verhalten gegen Brom sowie bei der Oxydation feststellen zu können, ebenso wie dies bei dem Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus dem N-Äthyl-α, γ, γ-trimethyltrimethylenimin, aus dem Methyläthyldiacetonalkamin und schließlich aus dem Dimethyldiacetonalkamin früher[2] beschrieben worden ist.

Bei dieser Gelegenheit wurde natürlich auch die ungesättigte Base $C_8H_{17}N$ neuerlich dargestellt und alle Angaben, die M. Kohn[3] über dieselbe gemacht hat, völlig bestätigt gefunden.

---

[1] Annalen, *351*, 149.

[2] In der VI. und VII. Mitteilung.

[3] Annalen, *351*, 149.

Einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, dem in Beilstein's Handbuch die Struktur eines 4-Methyl-1,3-pentadiëns

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C{=}CH.CH{=}CH_2$$

beigelegt wird, haben M. und A. Saytzeff[1] aus dem Allyldimethylcarbinol erhalten. Sie beschreiben ihren Kohlenwasserstoff als eine gegen 80° siedende Flüssigkeit, die zum Unterschiede von dem isomeren Diallyl ein öliges Tetrabromid liefert. Eine Begründung für diese Struktur ist aus der Abhandlung der genannten Forscher nicht zu entnehmen.

Später hat Ljubarski[2] in der gleichen Weise das Hexin von M. und A. Saytzeff[3] nach ihren Angaben neuerlich dargestellt. Er erhielt zunächst ein zwischen 60 und 80° siedendes Reaktionsprodukt, aus dem er nach umständlichem Fraktionieren einen von 73 bis 76° siedenden Anteil isolierte. Ljubarski ist der Ansicht, daß der so gewonnene Kohlenwasserstoff das 4-Methyl-1,4-pentadiën repräsentiert.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C.CH_2.CH{=}CH_2$$

ohne allerdings für diese Auffassung stringente, experimentelle Argumente zu erbringen.

Harries[4] und Adamianz haben aus dem Diacetondiaminphosphat (Phosphat des 2,4-Diamino-2-methylpentans) durch trockene Destillation einen zweifach ungesättigten, isoprenartig riechenden Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhalten, den sie als (4-Methyl-2,4-pentadiën)

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C.CH_2{=}CH.CH_3$$

auffassen.

Unser Kohlenwasserstoff erinnert in seinen Eigenschaften, dem ligroinartigen Geruche, seiner Veränderlichkeit bei Zutritt

---

[1] Annalen, *185*, 151 (1877).

[2] Journal für prakt. Chemie, *62*, 567.

[3] Annalen, *185*, 151 (1877).

[4] Berl. Ber., *34*, 301.

von Luft, an das von Ljubarski beschriebene Produkt, doch müssen wir ihn auf Grund unserer Oxydationsversuche, wie schon hervorgehoben wurde, als 4-Methyl-1,3-pentadiën

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH.CH{=}CH_2$$

ansprechen.

Darstellung des *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimins.

Frisch destilliertes Methyldiacetonalkamin wurde unter guter Kühlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure neutralisiert und dann in sein dreifaches Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen. Das Gemenge wurde dann im Einschmelzrohr auf 100° durch 5 Stunden erhitzt und hierauf auf dem Wasserbade zu syrupartiger Konsistenz eingedampft. Zu dem Bromhydrat wurde 33prozentige Kalilauge zugesetzt und das Gemisch in der von M. Kohn[1] beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Das *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin, das erhalten wurde, zeigte den Siedepunkt von 97 bis 99°.

Darstellung der ungesättigten Base $C_8H_{17}N$ (2-Methyl-4-Dimethylaminopenten [2]) aus dem *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin.

An das *N*-α, γ, γ-Tetramethyltrimethylenimin wurde in ätherischer Lösung Jodmethyl addiert. Das Jodmethylat wurde mit Silberoxyd entjodet und die gebildete Ammoniumbase mit Kali aus einem Kupferkolben überdestilliert. Die im Destillat abgeschiedene Base wurde mit Ätzkali getrocknet und ausfraktioniert.

Sie ging bei 136 bis 138° (unkorr.) über.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} aus der ungesättigten Base $C_8H_{17}N$.

Die ungesättigte Base $C_8H_{17}N$ wurde in Äther gelöst und mit Jodmethyl versetzt. Aus dem abgeschiedenen Jodmethylat

[1] Annalen, *351*, 137.

wurde mit Silberoxyd die Ammoniumbase in Freiheit gesetzt und dann die wässerige Lösung derselben unter Atmosphärendruck überdestilliert. Von 100 bis 103° abgelesen, am in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer, ging schwach alkalisch reagierendes Wasser über; bei einer Temperatur von 105° begann Zersetzung unter lebhaftem Schäumen einzutreten. Das Destillat reagierte stark alkalisch, hatte penetranten Amingeruch und teilte sich in zwei Schichten. Während der Zersetzung stieg die Temperatur nicht über 107°.

Die beiden Schichten des Destillats wurden in Scheidetrichter gesondert, der Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet.

Er zeigte den Siedepunkt von 73 bis 75°.

Der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche. Er fluoresziert bläulich und besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in Alkohol sowie in Äther.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10}.

0·3760 *g* Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 *cm*³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Nach Zusatz einiger Tropfen der Bromlösung erfolgte gleichzeitig geringe Abspaltung von Bromwasserstoff.

Im Ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br	0·7667 *g*	0·7319 *g*

Bei gewöhnlicher Temperatur wurden unter denselben Versuchsbedingungen von 0·4169 *g* Kohlenwasserstoff

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br	0·9471 *g*	0·8115 *g*

Die Bromwasserstoffabspaltung war in diesem Fall etwas stärker.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10}.

In eine gut schließende Stöpselflasche wurden 1 *l* einer einprozentigen Sodalösung und 3 *g* Kohlenwasserstoff gebracht. Unter guter Kühlung wurden nun 100 cm^3 einer etwa $^1/_5$ normalen Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen.

Das Gemenge wurde zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten übergehenden Anteile hatten intensiven Acetongeruch. Der Nachweis mit Nitroprussidnatrium und die Lieben'sche Jodoformreaktion bestätigen die Anwesenheit von Aceton.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abgesaugt und auf dem Wasserbad eingedampft. Ein Teil der konzentrierten Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt. Es erfolgte Trübung und Ausscheidung einer geringen Menge eines Niederschlages. Unter dem Mikroskope wurde er als oxalsaures Calcium an seiner Kristallform identifiziert, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, entfärbte er Permanganatlösung.

Der Rest der konzentrierten Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert. Aus dem Rückstand ließ sich mit Äther keine fixe Säure extrahieren.

Ein Teil des sauer reagierenden Destillates wurde mit Quecksilberchloridlösung auf Ameisensäure geprüft; es erfolgte schon in der Kälte reichliche Kalomelausscheidung, die sich beim Kochen noch vermehrte. Beim Kochen mit Silberoxyd schied sich an den Gefäßwänden ein Spiegel von metallischem Silber ab.

Der Rest des Destillates wurde am Rückflußkühler mit Silberoxyd erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in feinen weißen Nadeln aus. Es wurde umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2143 *g* Substanz gaben 0·1385 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·63	64·64

Identifizierung des Trimethylamins.

Das bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs erhaltene alkalisch reagierende Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Das gebildete Chlorhydrat wurde mit Kali zerlegt und das in Freiheit gesetzte Amin in wässerige Salzsäure überdestilliert. Diese schwach salzsaure Lösung wurde mit Goldchloridlösung versetzt, das flockenartig ausfallende Golddoppelsalz wurde abgesaugt, aus warmem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·2510 *g* Substanz gaben 0·1240 *g* metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_9NHCl + AuCl_3$
	49·40	49·41

Es lag also reines Trimethylamin vor.

Über Derivate des Diacetonalkamins

(IX. Mitteilung)

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Diacetonalkamin in methylalkoholischer Lösung entsteht neben einem Gemenge, das außer unverändertem Diacetonalkamin vermutlich auch das Methyl- und Dimethyldiacetonalkamin enthält, das Jodmethylat des Dimethyldiacetonalkamins:[1]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_2.CHOH.CH_3}{C}.N \overset{J}{\leqslant} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

In dieser Mitteilung soll über die Einwirkung des Benzylchlorids auf das Diacetonalkamin berichtet werden. Es hat sich gezeigt, das beide Substanzen miteinander bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagieren, hingegen beim Erhitzen eine sehr heftige Umsetzung erleiden. Aus dem Reaktionsprodukte läßt sich leicht das Benzyldiacetonalkamin

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CH_2CHOH.CH_3}{C}.NHCH_2C_6H_5$$

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904. p. 135 u. f.

isolieren. Dieser Aminoalkohol liefert eine Nitrosoverbindung. Er wurde auch durch Darstellung seines Gold- und Platindoppelsalzes charakterisiert. Neben dem Benzyldiacetonalkamin wurde bei der Benzylierung noch ein zweiter schwer flüchtiger Körper erhalten, der durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse als Tribenzylamin erkannt wurde. Die Entstehung des Tribenzylamins ist jedenfalls so zu erklären, daß bei der heftigen Reaktion aus dem Diacetonalkamin zunächst Ammoniak abgespalten wird, welches dann mit dem Benzylchlorid sich zu Tribenzylamin umsetzt. Daß das Diacetonalkamin unter Umständen Ammoniak abspaltet, ist von Kahan[1] betont worden. Er weist darauf hin, daß bei der Bromierung mittels rauchender Bromwasserstoffsäure die Temperatur von 100° eingehalten werden muß, da beim Erhitzen über 100° der Aminoalkohol unter Ammoniakabspaltung zersetzt wird. Ich habe diese Angabe nicht nur beim Diacetonalkamin, sondern auch bei seinen von mir in den vorangehenden Abhandlungen beschriebenen Alkylderivaten bestätigt gefunden.

Einwirkung von Benzylchlorid auf das Diacetonalkamin.

30 *g* Diacetonalkamin (1 Molekül) werden mit 33 *g* Benzylchlorid (d. i. etwas mehr als 1 Molekül) gemischt und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Drahtnetz erhitzt. Wenn die Flüssigkeit Blasen zu werfen beginnt, wird die Flamme entfernt. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhaftem Aufsieden, gleichzeitig verfärbt sich das Gemisch braungelb. Man läßt erkalten, bringt hierauf den glasigen Kolbeninhalt durch Erwärmen mit Wasser zum größten Teil in Lösung, übersättigt mit starker Kalilauge und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mittels Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Fraktion von 150 bis 180° bei 15 *mm* Druck wird gesondert aufgefangen. Im Destillierkolben bleibt ein brauner, zähflüssiger Rückstand, der beim Erkalten größtenteils kristallinisch erstarrt. Er wird durch Erwärmen mit 90prozentigem Alkohol in Lösung gebracht. Aus der heißen,

---

[1] Berl. Ber., *30*, 1318.

filtrierten Lösung fällt die Substanz beim Erkalten in blätterigen Kristallen aus. Durch nochmaliges Umkristallisieren erhält man sie rein weiß; der Schmelzpunkt liegt zwischen 90 und $92^1/_2$°. Cannizzaro[1] gibt den Schmelzpunkt des Tribenzylamins zu 91·3° an. Die Elementaranalyse führte zu den folgenden Zahlen:

0·1555 *g* Substanz lieferten 0·1038 *g* Wasser und 0·5010 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N$
C	87·87	87·73
H	7·41	7·39

Die Zahlen lassen keinen Zweifel, daß reines Tribenzylamin vorliegt.

Die Hauptfraktion vom Siedepunkte 150 bis 180° bei 15 *mm* geht bei der Rektifikation fast vollständig von 164 bis 165° unter einem Drucke von 15 *mm* als farblose, ölige Flüssigkeit von ganz schwachem, aromatischem und kaum basischem Geruch über.

0·2747 *g* Substanz lieferten 15·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° C. und 770 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{21}ON$
N	6·52	6·78

Das Aurichlorat der Base bildet einen dichten, gelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in schuppigen, glänzenden Kristallen ausfällt. Das Salz schmilzt zwischen 157 und 160°. Die Analysen ergaben:

I. 0·2515 *g* vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0907 *g* Gold zurück.

II. 0·2387 *g* vakuumtrockene Substanz ließen 0·0862 *g* Gold zurück.

---

[1] Jahresbericht 1856; 582.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{18}H_{21}ONHCl + AuCl_3$
Au	36·06	36·11	36·03

Das Chloroplatinat ist eine harzige Fällung, die beim Reiben allmählich kristallinisch erstarrt. Es gelangte vakuumtrocken zur Analyse:

I. 0·2251 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0531 *g* Platin zurück.

II. 0·2835 *g* Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0668 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_{18}H_{21}ONHCl)_2PtCl_4$
Pt............	23·59	23·56	23·64

Nitrosoverbindung des Benzyldiacetonalkamins.

Dieselbe scheidet sich beim gelinden Erwärmen der mit Schwefelsäure angesäuerten und mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzten wässerigen Lösung des Benzyldiacetonalkamins als gelbes, dickes Öl ab. Anfangs erscheint es in Form einer Emulsion, die sich aber rasch zu Öltropfen vereinigt. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Nitrosokörper wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2118 *g* Substanz lieferten 22·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 765 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$
N	12·29	11·88

Der Nitrosokörper kann auch in fester Form erhalten werden. Er pflegt unter Umständen rasch, manchmal erst bei längerem Aufbewahren vollständig zu erstarren. Die Bedingungen, unter

denen er erstarrt, konnten bisher noch nicht genau festgestellt werden. Er läßt sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol, oder noch zweckmäßiger aus Ligroin, in dünnen, glänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz ist ein unscharfer; sie erweicht zwischen 43 und 44°, ist aber erst bei 48° geschmolzen. Die Analysen ergaben:

I. 0·2436 *g* lieferten 24·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 749 *mm* Barometerstand.

II. 0·1746 *g* lieferten 17·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$
	I	II	
N	11·59	11·54	11·88

Stritar M. J. und **Fanto R.**, Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (III. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Fanto R. und **Stritar M. J.**, Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (III. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Verseifungsprozeß, Zur Theorie desselben.
Stritar M. J. und Fanto R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt. Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Stěrba J., Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen.
Štěrba J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Kathodenstrahlen, deren chemische Einwirkung.
Štěrba J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Stümmer R., Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäureanhydrid.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Carbazol, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Stritar M. J. und Fanto R., Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (III. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Fanto R. und Stritar M. J., Zur Theorie des Verseifungsprozesses. (III. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Verseifungsprozeß, Zur Theorie desselben.
Stritar M. J. und Fanto R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt. Bd. 116 (1907), p. 281—294.

Stĕrba J., Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen.
Stĕrba J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Kathodenstrahlen, deren chemische Einwirkung.
Stĕrba J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 295—307.

Stümmer R., Über die Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäureanhydrid.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Carbazol, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Biphenylenoxyd, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Phtalsäureanhydrid, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Carbazol und mit Biphenylenoxyd.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Kohn M., Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen. (I. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Aminoalkohole, Darstellung derselben aus ungesättigten Methylketonen. (I. Mitteilung.)
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Methylketone, ungesättigte; Darstellung von Aminoalkoholen aus denselben.
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Kirpal A., Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure.
Kirpal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure, Leitfähigkeitsmessungen derselben.
Kirpal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Biphenylenoxyd, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Phtalsäureanhydrid.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Phtalsäureanhydrid, Über die Kondensationsprodukte desselben mit Carbazol und mit Biphenylenoxyd.
Stümmer R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 309—320.

Kohn M., Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen. (I. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Aminoalkohole, Darstellung derselben aus ungesättigten Methylketonen. (I. Mitteilung.)
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Methylketone, ungesättigte; Darstellung von Aminoalkoholen aus denselben.
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 321—335.

Kirpal A., Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin und Cinchomeronsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Leitfähigkeitsmessungen an den isomeren Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure.
Kirpal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Estersäuren der Chinolin- und Cinchomeronsäure, Leitfähigkeitsmessungen an denselben.
Kirpal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Chinolin- und **Cinchomeronsäure,** Estersäuren, Leitfähigkeitsmessungen derselben.
Kirpal A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 337—343.

Skraup Zd. H., Über das Desamidoglutin. (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 345—357.

Desamidoglutin.
Skraup Zd. H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 345—357.

Oxyaminovaleriansäure.
Skraup Zd. H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 345—357.

Aminovaleriansäure.
Skraup Zd. H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 345—357.

Kohn M. und **Giaconi J.,** Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen. (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 359—376.

Giaconi J. und **Kohn M.,** Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen. (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 359—376.

Methylketone, ungesättigte. Über die Darstellung von Aminoalkoholen aus denselben. (II. Mitteilung.)
Kohn M. und Giaconi J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 359—376.

Chinolin- und **Cinchomeronsäure,** Estersäuren, Leitfähigkeitsmessungen derselben.
Kirpal A., Sitz. Ber. der **Wiener Akad.,** IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 837—843.

Skraup Zd. H., Über das Desamidoglutin. (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 845—857.

Desamidoglutin.
Skraup Zd. H., Sitz. **Ber. der Wiener Akad.,** IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 845—857.

Oxyaminovaleriansäure.
Skraup Zd. H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 845—857.

Aminovaleriansäure.
Skraup Zd. H., Sitz. **Ber.** der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 845—857.

Kohn M. und Giaconi J., Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten **Methylketonen.** (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der **Wiener Akad.,** IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 859—876.

Giaconi J. und Kohn M., Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten **Methylketonen.** (II. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 859—876.

Methylketone, ungesättigte. Über die Darstellung von Aminoalkoholen aus denselben. (II. Mitteilung.)
Kohn M. und Giaconi J., **Sitz.** Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt. Bd. 116 (1907), p. 859—876.

Aminoalkohole, Über die Darstellung aus ungesättigten Methylketonen. (II. Mitteilung.)
Kohn M. und Giaconi J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 359—376.

Kohn M. und **Morgenstern O.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VI. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Morgenstern O. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VI. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Diacetonalkamin, Über Derivate derselben. (VI. Mitteilung.)
Kohn M. und Morgenstern O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Kohn M. und **Schlegl K.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Schlegl K. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben. (VII. Mitteilung.)
Kohn M. und Schlegl K., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt. Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Kohn M. und **Morgenstern O.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VIII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Morgenstern O. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VIII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Aminoalkohole, Über die Darstellung aus ungesättigten Methylketonen. (II. Mitteilung.)
Kohn M. und Giaconi J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 359—376.

Kohn M. und **Morgenstern O.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VI. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Morgenstern O. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VI. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Diacetonalkamin, Über Derivate derselben. (VI. Mitteilung.)
Kohn M. und Morgenstern O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 377—406.

Kohn M. und **Schlegl K.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Schlegl K. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben. (VII. Mitteilung.)
Kohn M. und Schlegl K., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 407—426.

Kohn M. und **Morgenstern O.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VIII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Morgenstern O. und **Kohn M.,** Über Derivate des Diacetonalkamins. (VIII. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben. (VIII. Mitteilung.)
Kohn M. und Morgenstern O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Kohn M., Über Derivate des Diacetonalkamins. (IX. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 435—439.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben. (IX. Mitteilung.)
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 435—439.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben (VIII. Mitteilung.)
Kohn M. und Morgenstern O., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 427—434.

Kohn M., Über Derivate des Diacetonalkamins. (IX. Mitteilung.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 435—439.

Diacetonalkamin, Über Derivate desselben. (IX. Mitteilung.)
Kohn M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 435—439.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. IV. HEFT.

JAHRGANG 1907. — APRIL.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)



WIEN, 1907.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER.

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. Heftes, April 1907, des CXVI. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 4 K 50 h — 4 M 50 pf.

SITZUNGSBERICHTE

DER

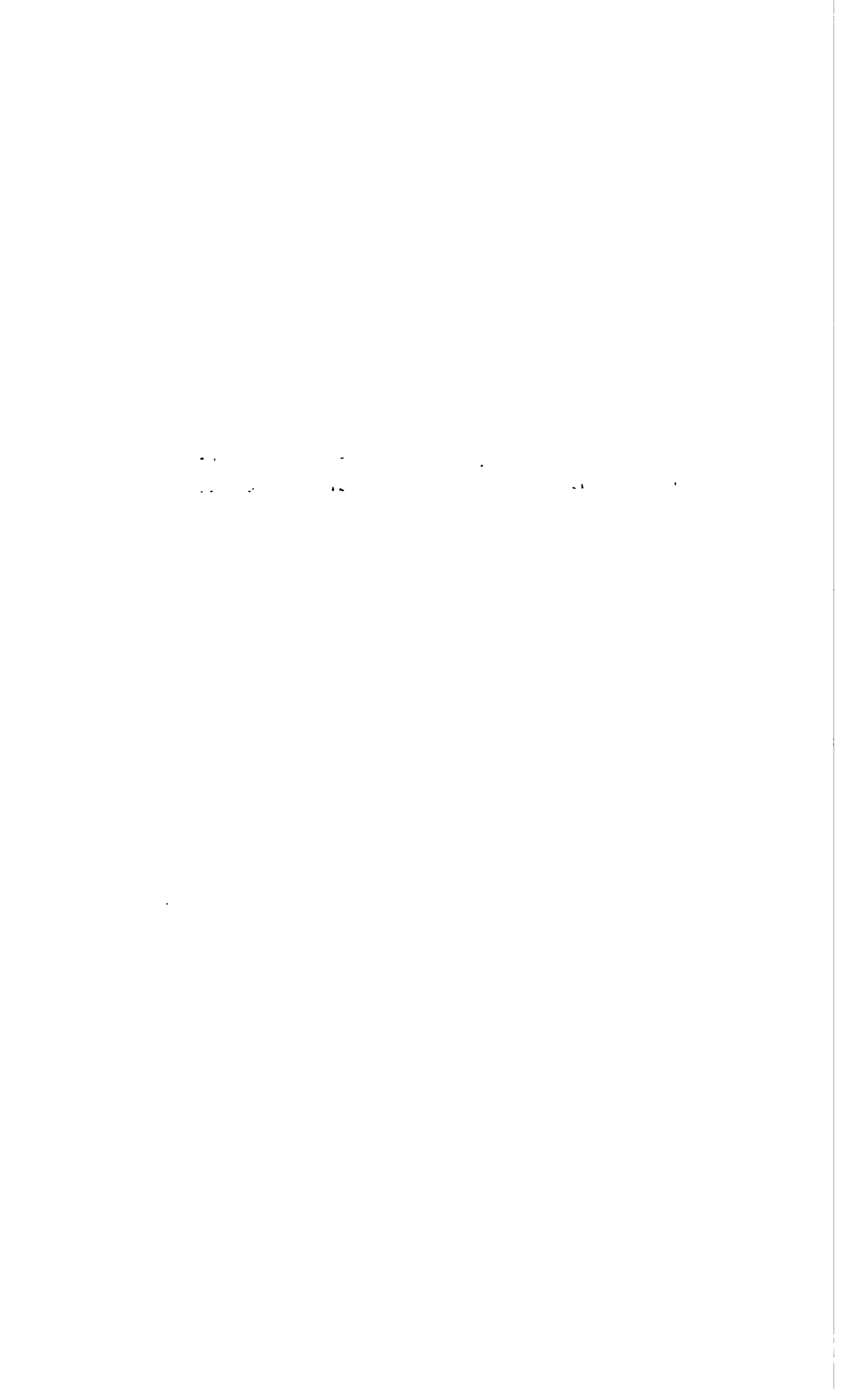
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. IV. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



Über die Kaustizierung der Soda

von

Dr Heinrich Walter.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Während meiner vierjährigen Tätigkeit als Betriebsleiter der Ammoniaksodafabrik Staßfurt hatte ich Gelegenheit, die Fabrikation von Ätznatron durch Kaustizieren zu studieren.

Die Erfahrungen, die ich daselbst gewonnen hatte, und gelegentliche Besprechungen über diesen Gegenstand, welche Herr Professor Dieffenbach in Darmstadt die Liebenswürdigkeit hatte, mir zu gewähren, brachten mich auf den Gedanken, das Kaustizieren vom theoretischen Standpunkte zu betrachten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen und elektrochemischen Laboratorium der großherzoglichen technischen Hochschule in Darmstadt begonnen und im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien vollendet.

Was die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den 4 Körpern $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$ anbelangt, so ist darüber bereits viel gearbeitet worden. Zu erwähnen ist insbesondere die Arbeit von G. Lunge und J. Schmidt: »Über die Grenze der Umwandlung von Na_2CO_3 in NaOH durch Kalk«.[1]

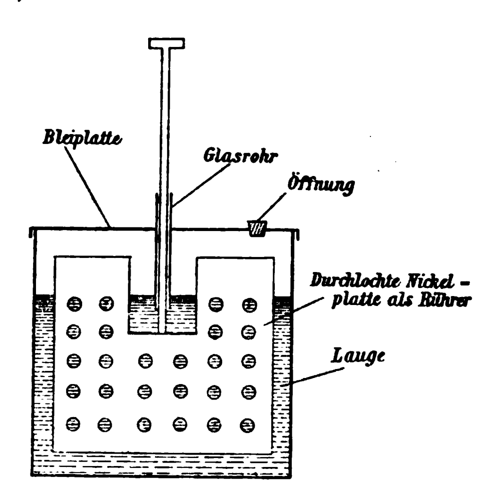
Nach Abschluß meiner Versuche hat G. Bodländer auf der Breslauer Naturforscherversammlung 1904 einen Vortrag gehalten, der das gleiche Thema berührt. Der Inhalt dieses

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., 1885, p. 3286 ff.

Vortrages ist mir vorerst nur durch kurze Referate[1] bekannt. Auch viele Patente und Vorschläge zur Erhöhung des Kaustizierungsgrades sind veröffentlicht worden, aus denen ich jedoch keine wertvolle Tatsache entnehmen konnte.

Versuche bei 106 bis 110°.

Diese Versuche wurden in einem bedeckten Nickeltopfe (siehe untenstehende Figur) durchgeführt. Als Rührer diente eine durchlochte Nickelplatte. Der Bleideckel wurde durch Klopfen möglichst dicht an den Nickeltopf angelegt. Als Material wurden chemisch reine Soda und Ätzkalk, beide von Merck in Darmstadt, verwendet.



Der Ätzkalk war 99·2prozentig, der Rest war Kohlensäure und Wasser.

Es wurde ein zehnprozentiger Kalküberschuß über die theoretische Menge genommen und meistens in gelöschtem Zustande in die Sodalösung eingetragen. Die geringe Menge Wasser, die durch die Rühreröffnung verdampfte, wurde von

---

[1] Chem. Zeitg., *28*, 927 (1904); Z. f. Elektrochemie, *10*, 863 (1404), *11*, 186 (1905). (Seither ist außer der Veröffentlichung in den Verh. der Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte (II[1], 139, [1904]) noch eine weitere nach dem Tode Bodländer's von R. Lucas herausgegebene Mitteilung (Z. f. angewandte Chemie, *18*, 1137) erschienen. Wegscheider.)

Zeit zu Zeit ergänzt. Der Topf wurde durch ein Ölbad auf die Temperatur 106 bis 110° gehalten, eine Temperatur, wie sie in der Praxis eingehalten wird.

Die Proben wurden durch eine kleine Öffnung im Bleideckel herauspipettiert, rasch filtriert, im Filtrate NaOH und Na_2CO_3 nach Winkler[1] bestimmt. Die angegebenen Titer (Kubikzentimeter 0·5normaler Säure beim Titrieren von 5 cm^3 Lauge, entsprechend 0·1 Grammäquivalenten im Liter) beziehen sich daher auf Zimmertemperatur.

Es wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen und das Gleichgewicht als erreicht betrachtet, wenn der kaustizierte Bruchteil der Soda sich nicht mehr erheblich änderte.

Zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante eignen sich die Versuche nicht, weil die Oberfläche der festen Körper sich in unkontrollierbarer Weise ändert, weil das Rührwerk ungleichmäßig funktionierte und weil endlich die Wassermenge nicht ganz genau konstant gehalten werden konnte.

Der zeitliche Verlauf war bei allen Versuchen ähnlich. Ich führe einen als Beispiel an, weil er zeigt, daß unter den Versuchsbedingungen die Reaktion recht rasch verläuft. (Siehe Tabelle III.) Es sei auch erwähnt, daß bei Versuch Nr. 1, Tabelle I, schon 2 Minuten nach dem Eintragen des Kalkes eine Probe genommen wurde. Es zeigte sich, daß bereits 57·5% der Soda umgewandelt waren.

Die erhaltenen Gleichgewichtswerte sind in Tabelle I verzeichnet.

Nach dem Massenwirkungsgesetze soll $\frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]}$ konstant sein, wo die eingeklammerten Formeln die Konzentration der nicht dissoziierten Anteile bedeuten. Ebenso soll $\frac{[OH]^2}{[CO_3]}$ konstant sein. Da diese Konzentrationen nicht bekannt sind, habe ich die Quotienten $\frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]}$ unter Benützung der Gesamtkonzentrationen berechnet. Die Konzentrationen habe ich in

[1] Vergl. Walter, Mon. f. Chem., *26*, 689 Anm. (1905).

Tabelle I.

Versuche bei 106 bis 110°. Ausgangsmaterial Na_2Co_3, $Ca(OH)_2$, H_2O.

Versuchsnummer	Versuchsdauer in Minuten	Titer $\frac{n}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamttiters		Gramm in 100 cm^3			Gleichgewichtsverhältnis ν	Aus Formeln berechnete Werte			
		Gesamt-	Ätznatron	Soda	als NaOH P	als Na_2CO_3	Gesamt-Na als Na_2CO_3	Soda	Ätznatron		$v_1$ber.	P_1ber.	$v_2$ber.	P_2ber.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	150	49·05	41·0	8·05	82·58	17·42	26·31	4·58	16·40	194·3	176	81·4	156	79·8
2	150	48·05	37·0	6·65	84·77	15·23	23·13	3·52	14·80	205·8	223	85·6	208	84·9
3	150	39·20	34·40	4·80	87·76	12·24	20·76	2·54	13·76	246·5	258	88·2	246	87·7
4	150	34·50	31·10	3·40	90·19	9·81	18·29	1·80	12·44	284·4	296	90·4	287	90·1
5	190	34·15	30·85	3·30	90·34	9·66	18·10	1·74	12·34	288·4	298	90·6	290	90·4
6	150	21·95	20·85	1·10	95·00	5·00	11·63	0·58	8·34	395·2	395	95·0	395	95·0

Tabelle II.

Versuche bei 106 bis 110°. Ausgangsmaterial NaOH, $CaCO_3$, H_2O.

Versuchsnummer	Versuchsdauer in Minuten	Titer $\frac{n}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamttiters		Gramm in 100 cm^3			Gleichgewichts-verhältnis v	Aus Formeln berechnete Werte			
		Gesamt-	Ätznatron	Soda	als NaOH P	als Na_2CO_3	Gesamt-Na als Na_2CO_3	Soda	Ätznatron		$v_1$ber.	P_1ber.	$v_2$ber.	P_2ber
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7	300	49·10	40·80	8 30	83·10	16·90	26·02	4·40	16·32	200·5	180	81·8	161	80·3
8	300	46·25	38·70	7·55	83·67	16·33	24·51	4·00	15·48	198·3	203	83·9	186	82·9
9	300	42·50	36·70	5·80	86·35	13·65	22·52	3·07	14·68	232·2	232	86·4	218	85·7
10	300	42·05	36·60	5·45	87·05	12·95	22·29	2·89	14·64	245·8	236	86·6	222	86·0
11	300	37·3	33·10	4·20	88·74	11·26	19·77	2·23	13·24	260·9	274	89·2	263	88·9

Tabelle III.

Zeitlicher Verlauf der Umsetzung bei Versuch Nr. 5 (Tab. I).

Versuchs-dauer in Minuten	Titer $\frac{n}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamttiters	
	Gesamt-	Ätz-natron	Soda	als NaOH	als Na_2CO_3
1	2	3	4	5	6
30	33·6	28·2	5·4	83·93	16·07
60	33·5	29·2	4·4	86·91	13·09
90	35·5	30·5	5·0	85·92	14·08
120	33·3	29·55	3·75	88·74	11·26
150	33·4	30·05	3·35	89·97	10·03
180	33·4	30·1	3·30	90·12	9·88
190	34·15	30·85	3·35	90·34	9·66

Form der Titer, also in 0·1 Äquivalenten im Liter eingesetzt. Die so erhaltenen Verhältnisse (v) sind natürlich wegen der Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades nicht konstant, vielmehr steigen sie mit zunehmender Verdünnung an, entsprechend dem von Wegscheider[1] ausgesprochenen Satze, daß durch Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes auftritt, »welche den osmotischen Druck steigert, also im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie die Verdünnung«.

Um mich zu überzeugen, daß die erhaltenen Zahlen Gleichgewichten entsprechen, habe ich in gleicher Weise die Einwirkung von Natronlauge auf käufliches, chemisch reines, gefälltes $CaCO_3$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II verzeichnet. Die Zahlen passen ungefähr zu jenen der Tabelle I. Das Gleichgewicht war daher mindestens nahezu erreicht.

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 313 (1899).

In roher Annäherung und mit Ausschluß der konzentrierteren Laugen (über 4·7 normal) lassen sich die Verhältnisse v als lineare Funktionen des Gesamttiters T darstellen. Aus den Versuchen Nr. 6 und 9 folgt $v = 569 \cdot 2 - 7 \cdot 927\, T$. In der Tabelle sind die so berechneten v als $v_{1\,\mathrm{ber.}}$ aufgeführt, ferner die mit $v_{1\,\mathrm{ber.}}$ zurückgerechneten Ätznatrongehalte in Prozenten des Gesamttiters als $P_{1\,\mathrm{ber.}}$ Mit Ausnahme der beiden konzentriertesten Laugen weichen die $P_{\mathrm{ber.}}$ von den gefundenen um weniger als 1% ab.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Zahlen der Tabelle I regelmäßiger verlaufen als die der Tabelle II und daher vielleicht mehr Zutrauen verdienen. Aus den Versuchen 3 und 6 (Tabelle I) würde sich die Formel ergeben: $v = 584 \cdot 4 - 8 \cdot 624\, T$, welche die Tabelle I (mit Ausnahme von Versuch I) besser, dafür aber die Tabelle II in der Regel schlechter darstellt. Die mit dieser Formel berechneten Zahlen sind unter $v_{2\,\mathrm{ber.}}$ und $P_{2\,\mathrm{ber.}}$ angegeben.

Sieht man von den konzentriertesten Laugen ab, so gibt diese Formel die P der Tabelle I mit einem Fehler von weniger als 0·2%, dagegen die in der Tabelle II mit einer Abweichung von höchstens 1·05% wieder.

$P_{\mathrm{ber.}}$ ergibt sich aus der Formel

$$P = \frac{100\, v}{T} \left(-\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{T}{v}} \right).$$

Versuche bei 80°.

Ein Versuch (Nr. 12) wurde bei 80° im Nickeltopf in derselben Weise wie bei 106 bis 110° durchgeführt. Das Gleichgewicht war noch nicht nach 18, wohl aber annähernd nach 32^h erreicht. Bei der langen Versuchsdauer machte sich die Verdampfung des Wassers viel unangenehmer bemerkbar.

Daher wurden die übrigen Versuche in einem verstöpselten Glaskolben ausgeführt. Der Rührer wurde durch einen Quecksilberverschluß abgedichtet. Nichtsdestoweniger trat eine nicht unerhebliche Verdampfung ein. Außerdem wurde das Verfahren noch nach einer anderen Richtung abgeändert. Das bei 106 bis 110° angewandte Filtrieren ist dem Einwande ausgesetzt, daß

Tabelle IV (Versuche bei 80°).

Versuchsnummer	Versuchsdauer in Stunden	Titer $\frac{n}{10}$ Äqu. im Liter: Gesamt-	Titer: Ätznatron	Titer: Soda	Prozente des Gesamttiters: als NaOH P	Prozente des Gesamttiters: als Na_2CO_3	Gramm in 100 cm^3: Gesamt-Na als Na_2CO_3	Gramm in 100 cm^3: Soda	Gramm in 100 cm^3: Ätznatron	Gleichgewichtsverhältnis v	Berechnete Werte: $v_{ber.}$	Berechnete Werte: $P_{ber.}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ausgangsmaterial Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, H_2O												
12	35	53·00	42·20	10·80	79·6	20·4	28·09	5·72	16·88	164·9	186	81·2
13	20	56·20	45·00	11·20	80·0	20·0	29·79	5·94	18·00	180·8	169	79·3
14	40	53·75	43·40	10·35	80·7	19·3	28·47	5·49	17·36	182·0	182	80·7
15	21	51·25	42·20	9·05	82·3	17·7	27·16	4·80	16·88	196·7	194	82·1
16	40	49·00	40·95	8·05	83·6	16·4	25·97	4·27	16·38	208·3	208	83·6
17	27	38·42	34·44	3·98	89·6	10·4	20·38	2·11	13·80	298·1	317	90·1
18	19	30·73	29·03	1·70	94·5	5·5	16·30	0·90	11·62	495·7	522	94·8
19	27	20·45	19·82	0·63	96·9	3·1	10·85	0·33	7·94	623·6	794	97·4
Ausgangsmaterial NaHO, $CaCO_3$, H_2O												
20	24	27·53	26·43	1·10	96·0	4·0	14·61	0·58	10·59	635·1	607	95·9
21	?	31·43	29·68	1·75	94·4	5·6	16·67	0·93	11·90	503·5	503	94·6
22	48	38·84	35·06	3·78	90·3	9·7	20·61	2·01	14·05	325·2	306	89·8

die Lösung mit dem Bodenkörper bei sinkender Temperatur in Berührung bleibt, wodurch eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten kann. Bei 106 bis 110° konnte der hiedurch entstandene Fehler nicht groß sein, da das Filtrieren rasch von statten ging. Bei 80° war aber die Beschaffenheit des Bodenkörpers ungünstiger. Das Filtrieren dauerte lange und das Klärenlassen bei der Versuchstemperatur erforderte sehr lange Zeit. Daher wurden beide Operationen kombiniert; es wurde zuerst bei der Versuchstemperatur klären gelassen und dann von der schwach trüben Lauge herauspipettiert und in kohlensäurefreier Luft filtriert. Die Proben für die Titrationen wurden bei Zimmertemperatur abgemessen.

Die Abweichungen bei anderen Arten der Probegewinnung übersteigen übrigens in der Regel nicht 0·03 Grammäquivalente pro Liter. Nur bei direktem Absaugen an freier Luft erreichte der Fehler ungefähr 0·06 Grammäquivalente infolge Kohlensäureanziehung aus der Luft.

Insbesondere bewirkt Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen keinen erheblichen Fehler. Denn eine bei Zimmertemperatur geklärte Probe gab innerhalb der Fehlergrenzen der Titration (0·01 Grammäquivalente) dieselben Werte wie die bei 80° geklärte Probe, wenn letztere ebenfalls bei Zimmertemperatur titriert wurde.

Die Kieselsäureaufnahme aus dem Glas war nicht sehr erheblich. Bei Versuch Nr. 13 (Tabelle IV) enthielt der noch feuchte Schlamm 0·12% SiO_2, die Lösung in 100 cm^3 0·5 g SiO_2 neben 22·1 g NaOH (Soda ebenfalls als NaOH gerechnet). Der hiedurch entstehende Fehler kann den Kaustizierungsgrad höchstens um etwa 0·4% zu hoch erscheinen lassen.

Auch bei 80° wurde das Verhältnis $\frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]}$ ausgerechnet. Der Versuch im Nickeltopf weicht von den übrigen merklich ab und wird nicht weiter berücksichtigt. Im übrigen läßt sich das Verhältnis für 4·9- bis 5·4normale Lösungen darstellen durch $v = 479 \cdot 6 - 5 \cdot 537\, T$. Die hiemit berechneten Werte $v_{ber.}$ und $P_{ber.}$ für die Versuche 12 bis 16 sind in der Tabelle angeführt. Die Versuche 14 und 16 sind zur Berechnung der Formel benützt. Versuch 15 ist durch sie gut dargestellt.

Bei der konzentriertesten Lösung (Versuch 13, 5·6 normal) tritt bei Umrechnung in Prozente eine Abweichung von 0·7 ein. Sie liegt nach derselben Richtung wie bei den konzentrierteren Laugen, die bei 106 bis 110° untersucht wurden.

Bei den verdünnten Lösungen (Versuche 17 bis 22, Gesamtnormalität unter 3·9) zeigt sich, daß die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Versuchen, die von NaHO und $CaCO_3$ ausgingen, etwas höher liegen als bei den Versuchen, bei denen Na_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ zusammengebracht wurden. Dies kann von unvollständiger Erreichung des Gleichgewichtes, aber auch von größerer SiO_2-Aufnahme bei den von NaHO ausgehenden Versuchen herrühren. Immerhin lassen sich aber alle Versuche genügend genau durch eine Formel darstellen. Diese wurde gewonnen, indem einerseits aus den Versuchen 17 und 18, andrerseits aus 20 und 22 Formeln gerechnet und aus diesen das Mittel genommen wurde. So erhielt man $v = 1337 \cdot 4 - 26 \cdot 55\,T$. Diese Formel gibt den Kaustizierungsgrad auf $\pm 0 \cdot 5\%$ wieder.

Die geraden Linien, welche die Abhängigkeit der v vom Gesamttiter ausdrücken, schneiden sich bei $T = 40 \cdot 8$.[1]

Versuche bei 62°.

Es wurde je ein Versuch durchgeführt. Doch wurde das Gleichgewicht selbst nach 40 Stunden nicht annähernd erreicht. Ausgehend von $Ca(OH)_2$ und Na_2CO_3 wurde nämlich nach 45 Stunden erhalten: Gesamttiter 41·8, NaHO 35·0, Na_2CO_3 6·8 Zehnteläquivalente im Liter, $\frac{[NaOH]^2}{[Na_2CO_3]} = 180$. Als von $CaCO_3$ und NaHO ausgegangen wurde, waren nach 40 Stunden die entsprechenden Zahlen 45·2, 40·2, 5·0, 323.

Einfluß der Temperatur.

Die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß die Kaustizierung bei 80° innerhalb des untersuchten Gehaltsbereiches

---

[1] Vergl. diesbezüglich Wegscheider, Lieben-Festschrift, p. 225 (1906); Liebig's Ann., *351*, 93 (1907).

etwas vollständiger verläuft als bei 106 bis 110°. (Allerdings kann der hier zum Vorschein kommende Unterschied wegen der SiO_2-Aufnahme bei 80° etwas zu groß sein.) Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der allerdings nicht zwingenden Folgerung, die d'Anselme[1] aus seinen Bestimmungen der Löslichkeit des Ätzkalks gezogen hat, dagegen nicht mit der auf unsicheren Grundlagen ruhenden Erwartung Bodländer's,[2] daß in konzentrierteren Lösungen die Kaustizierung durch Temperaturerhöhung begünstigt werde.

Hienach kann sich die Ausbeute beim Abkühlenlassen eines Kaustizierungsgemisches etwas verbessern; diesem Vorteil steht aber die Vergrößerung der Gefahr von Natronverlusten gegenüber.[3]

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Dieffenbach in Darmstadt für die mir gegebenen liebenswürdigen Anregungen, sowie Herrn Professor Dr. R. Wegscheider für die viele Mühe, welche er mir bei der Fortführung dieser Arbeit zu widmen die Güte hatte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

---

[1] Chem. Zentralbl., 1903, II, 1050.

[2] Chemiker-Zeitung (Cöthen), *28*, 927 (1904); Z. f. angewandte Chemie, *18*, 1139 (1905).

[3] Wegscheider, a. a O., p. 228, bezw. 96.



Über die Kaustizierung der Soda

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Walter)

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Die Hauptergebnisse der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle zum Abdruck kommenden Arbeit von H. Walter habe ich bereits kurz an anderer Stelle[1] mitgeteilt und daran eine Besprechung der Sodaverluste beim Kaustizieren geknüpft. Ich habe dort die Annahme bevorzugt, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen vom Gesamttiter der Lösungen darstellt, unstetig verläuft. Daraus wurde gefolgert, daß für 80 bis 110° bei Normalitäten, die zwischen 4 und 5 liegen, ein Wechsel des Bodenkörpers eintritt,[2] derart, daß bei den höchsten Konzentrationen ein Calciumnatriumcarbonat, bei niedrigeren Calciumcarbonat am Gleichgewichte beteiligt ist.

Zur Zeit der Abfassung der erwähnten Mitteilung waren die Versuche über das Pirssonitgleichgewicht, die Herr Dr. Walter bei 80° mit stark ätznatronhaltigen Lösungen ausgeführt hatte,[3] noch nicht vollständig durchgerechnet worden. Diese Versuche, die allerdings durch Kieselsäureaufnahme stark gestört waren, machen es nun einigermaßen wahrscheinlich, daß bei 80° der erwähnte Wechsel des Bodenkörpers

---

[1] Lieben-Festschrift, p. 224 (1906); Liebig's Ann., *351*, 92 (1907).

[2] Eine ähnliche Unstetigkeit der Gleichgewichtskurve hat Herold (Zeitschr. f. Elektrochem., *11*, 417 [1905]), bei der Kaustizierung des Kaliumsulfats nachgewiesen.

[3] Vergl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung: »Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate« von Wegscheider und Walter.

bei einer etwas höheren Konzentration als früher angegeben (Normalität 4·08) eintritt. Denn es wurde wahrscheinlich, daß neben 5-normalen (allerdings kieselsäurehaltigen) Lösungen noch Zersetzung des Pirssonits $CaNa_2(CO_3)_2 . 2H_2O$ eintritt. Diese Normalität würde allerdings auf 4·2 herabsinken, wenn man das Natriumsilikat vollständig in Abrechnung bringt, was aber nur unter der Annahme zulässig wäre, daß das Natriumsilikat den Dissoziationsgrad der Lösung nicht beeinflußt; letzteres wäre denkbar, wenn es größtenteils in undissoziiertem, kolloidal gelöstem Zustande vorhanden wäre. Da andrerseits die Lage des aus den Kaustizierungsversuchen berechneten Knickpunktes durch eine Verschiebung der Gleichgewichtskurven, welche die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung nicht wesentlich stört, eine erhebliche Verschiebung erleiden kann, so bleibt die Annahme des Wechsels des Bodenkörpers bei 80° bei einer Normalität zwischen 4·2 und 4·9 möglich. Daß die Existenz des Knickpunktes überhaupt noch nicht sichergestellt ist, habe ich bereits früher betont.

Die Form des Calciumcarbonats, welche bei niedrigeren Konzentrationen zwischen 80 und 110° am Kaustizierungsgleichgewicht beteiligt ist, bleibt offen, wenn auch vielleicht die Gegenwart von Kalkspat am wahrscheinlichsten ist. Jedenfalls kommt außer Kalkspat nur Aragonit in Frage, da andere Formen sich wohl vor Erreichung des Gleichgewichtes umwandeln würden und insbesondere bei den von fertigem $CaCO_3$ ausgehenden Versuchen nicht anzunehmen sind. Der theoretisch zu erwartende Unterschied des Kaustizierungsgrades für Kalkspat und Aragonit hat nach den Löslichkeitsbestimmungen von Foote[1] für etwa 5normale Lösungen die Größenordnung 2%, für 3-normale 0·8%. Somit ist die Frage, welche $CaCO_3$-Form auftritt, insbesondere für konzentriertere Lösungen von Belang.[2]

Es erübrigt noch, die Zahlen Walter's mit denen anderer Beobachter zu vergleichen. Walter hat bei 108° geringere

---

1 Zeitschr. f. physik. Chemie, *33*, 751 (1900).

2 Es ist daher begreiflich, daß Le Blanc und Novotný in einer vor kurzem erschienenen Arbeit bei Normallösungen keinen Unterschied zwischen Kalkspat und Aragonit fanden (Zeitschr. f. anorg. Chemie, *51*, 195 [1906]).

Kaustizierung gefunden als Lunge und Schmid[1] beim Kochen im offenen Gefäß; er ist darauf beim Abschluß seiner Arbeit nicht weiter eingegangen, da die Temperatur bei den Lunge-Schmid'schen Versuchen nicht genau bekannt war und nicht feststeht, mit welcher Genauigkeit der Ersatz des verdampfenden Wassers bewirkt wurde. Nun haben aber vor kurzem Le Blanc und Novotný[2] bei 100° ungefähr dieselben Ergebnisse erhalten wie Lunge und Schmid. Ich habe daher nunmehr die Versuche dieser Forscher nach den aus den Walter'schen Versuchen folgenden Formeln berechnet.[3] Dabei hat sich herausgestellt, daß sowohl die Zahlen von Lunge und Schmidt, als die von Le Blanc und Novotný mit den Walter'schen für 80° ungefähr übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

Versuch von Lunge und Schmid.

$^0/_0$ Na_2CO_3 in der Lösung vor dem Kaustizieren	Titer (Äqu.: Liter)	Kaustiziert in Prozenten: gefunden im Mittel	berechnet für 108°	berechnet für 80°
2	0·3845	99·15	98·9	99·6
5	0·9915	99·1	98·1	99·0
10	2·092	97·3	95·2	97·5
12	2·545	96·5	93·8	96·5
14	3·035	94·95	92·0	95·0
16	3·525	93·85	89·9	92·6
20	4·581	90·85	83·2	85·2

Die Übereinstimmung der Versuchszahlen mit den für 80° berechneten ist mit Ausnahme der beiden höchsten Konzentrationen gut.

Versuche von Le Blanc und Novotný.

Aus den Formeln

$$v_{108} = 58 \cdot 44 - 8 \cdot 624\, T \text{ und } v_{80} = 133 \cdot 74 - 26 \cdot 55\, T$$

wurde durch lineare Interpolation die Formel

$$v_{\vartheta} = 348 \cdot 88 - 2 \cdot 6893\, \vartheta - (77 \cdot 767 - 0 \cdot 640214\, \vartheta)\, T$$

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges., *18*, 3288 (1885).

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie, *51*, 181 (1906).

[3] Für 108° wurde die Formel $v = 58 \cdot 44 - 8 \cdot 624\, T$ benützt.

gebildet, wo T die Gesamtnormalität der Lösung, ϑ die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Hieraus folgt für 100° $v = 79\cdot95-13\cdot746\,T$. Diese Formeln sollen mindestens für 2—4-normale Lösungen gelten.

NaHO (Mol.: Liter)	Na_2CO_3 (Mol.: Liter)	Titer (Äqu.: Liter)	Kaustiziert in Prozenten		
			gefunden	berechnet für 100°	berechnet für 80°
0·9974	0·0047	1·0068	99·1	98·6	99·1
0·9999	0·0046	1·0091	99·1	98·2	99·1
1·0174	0·0019	1·0212	99·6	98·1	99·1
1·0048	0·0022	1·0092	99·6	98·2	99·1
2·0063	0·0224	2·0511	97·8	96·4	97·4
2·0063	0·0302	2·0667	97·1	96·4	97·3
1·9373	0·0284	1·9941	97·2	96·7	97·6
1·9648	0·0255	2·0158	97·5	96·4	97·6

Die Beobachtungen stehen mit den für 80° berechneten Zahlen ausnahmslos in guter Übereinstimmung.

Die Anwendung der obigen Temperaturformel auf die Versuche bei niedrigerer Temperatur gibt ebenfalls genügende Übereinstimmung (für Normallösungen bei 60° gefunden 98·8 bis 99·6%, berechnet 99·3%, für 20° gefunden 98·8%, berechnet 99·4%). Diese Übereinstimmung bei den hohen Kaustizierungsgraden ist aber ziemlich belanglos. Bei 150° versagt die Formel, da sie bis zu 3-normalen Lösungen negative v liefert.

Angesichts der Übereinstimmung der Beobachtungen von Lunge-Schmid und Le Blanc-Novotný mit den Walterschen für 80° könnte man daran denken, daß bei ersteren Versuchen eine Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen stattgefunden hat. Gegen diese Annahme spricht, daß Le Blanc und Novotný auf rasche Abkühlung bedacht waren.[1] Andrerseits hat aber Walter beobachtet, daß bei 106 bis 110° nach zwei Minuten bereits $57^1/_2$% der Soda kaustiziert waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also etwas über 100° sehr groß, während sie unterhalb 80° nach Walter's Beobachtungen bereits sehr gering ist, so daß Klärenlassen bei 80° und Filtrieren bei Zimmertemperatur zu nahezu denselben Ergebnissen führt.

Es muß daher unentschieden bleiben, worauf die übrigens geringen (weil nur 1% im Kaustizierungsgrad betragenden) Differenzen der Versuche bei und etwas über 100° beruhen.

[1] A. a. O., p. 188.

Über Chloräthylbildung

von

A. Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Bei meinen Untersuchungen über die Veresterung aromatischer Säuren unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff erwies es sich als wünschenswert, die Geschwindigkeit der Bildung von Chloräthyl aus Salzsäure und Alkohol nicht nur, wie dies bereits geschehen war,[1] in wasserarmen weingeistigen Lösungen zu messen, sondern auch in wasserreicheren. Zu diesem Zwecke wurden die im folgenden angeführten Versuche angestellt. Dabei zeigte es sich nun aber, daß die Konstante der Chloräthylbildungsgeschwindigkeit nur in absolutem Alkohol von der HCl-Konzentration unabhängig zu sein scheint, wie dies bei einem monomolekularen Reaktionsverlauf der Fall sein muß, dagegen in wasserreicherem Alkohol für größere Salzsäurekonzentrationen viel höhere Werte annimmt als für kleinere.[2] Dennoch wurde auch hier noch nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet, da es sich durchwegs nur um sehr kleinen Umsatz handelt — immer (in der Regel sehr beträchtlich) unter 5%. Daß dies noch zulässig war, zeigt die mit Rücksicht auf die großen möglichen Versuchsfehler — bedingt durch kleinen Umsatz und sehr lange Versuchsdauer — noch leidliche Konstanz der *k*-Werte in den einzelnen Versuchsreihen.

---

[1] Annalen der Chemie, *351*, 186 (1907).

[2] Schon bei meinen in sehr wasserarmem Alkohol (von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber) angestellten Versuchen ist ein Gang der Konstanten in diesem Sinne vorhanden.

Die Bedeutung der Buchstaben im folgenden ist die gleiche wie bei meinen früheren Untersuchungen. k ist $\frac{1}{t} \log \frac{C}{C-x}$; die berechneten Werte sind nach der später mitzuteilenden Formel gefunden. Als Mittel ist aus den bei der Benzoesäure[1] besprochenen Gründen das arithmetische genommen.

1. Versuche in »absolutem« Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6787$; $C = 32\cdot67$; $w_0 = 0\cdot030$; $w_m = 0\cdot038$; $c_m = 0\cdot6708$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·4	32·67	32·67	±0·00	—
102·5	32·50	32·44	+0·06	2·1
214·3	32·23	32·19	+0·04	2·7
382·1	31·71	31·83	—0·12	3·4
382·2	31·77	31·83	—0·06	3·2
550·9	31·35	31·47	—0·12	3·3
Mittel	—	—	—	2·9

k ber. $= 2\cdot9.10^{-5}$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot6286$; $C = 41\cdot82$: $w_0 = 0\cdot035$; $w^m = 0\cdot042$; $c_m = 0\cdot6214$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·5	41·82	41·82	±0·00	—
91·5	41·52	41·56	—0·04	3·5
355·0	40·70	40·84	—0·14	3·3
497·0	40·36	40·46	—0·10	3·1
Mittel	—	—	—	3·3

k ber. $= 2\cdot9.10^{-5}$.

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 561.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3120; \quad C = 20 \cdot 76; \quad w_0 = 0 \cdot 035; \quad w_m = 0 \cdot 039;$
$c_m = 0 \cdot 3079.$

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·5	20·74	20·76	—0·02	—
94·0	20·67	20·68	—0·01	2·0
354·5	20·14	20·30	—0·16	3·7
496·5	20·06	20·12	—0·06	3·0
662·0	20·00	19·90	+0·10	2·4
Mittel	—	—	—	2·8

k ber. $= 2 \cdot 8.10^{-5}$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3214; \quad C = 21 \cdot 40; \quad w_0 = 0 \cdot 020; \quad w_m = 0 \cdot 026;$
$c_m = 0 \cdot 3155.$

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
1·0	21·37	21·40	—0·03	—
136·0	21·15	21·21	—0·06	3·7
331·0	20·94	20·95	—0·01	2·9
504·0	20·66	20·71	—0·05	3·1
635·0	20·54	20·53	+0·01	2·8
955.0	20·23	20.11	+0·12	2·6
1074·0	20·17	19·90	+0·27	2·4
Mittel	—	—	—	2·9

k ber. $= 2 \cdot 8.10^{-5}$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 1707; \quad C = 8 \cdot 22; \quad w_0 = 0 \cdot 030; \quad w_m = 0 \cdot 032;$
$c_m = 0 \cdot 1684.$

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·4	8·23	8·22	+0·01	—
69·0	8·18	8·19	—0 01	3·0
166·0	8·12	8·15	—0·03	3·2
332·3	8·07	8·08	—0·01	2·4

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
576·0	7·96	7·97	—0·01	2·4
792·8	7·90	7·88	+0·02	2·2
1416·0	7·76	7·63	+0·13	1·8
Mittel	—	—	—	2·5

k ber. $= 2 \cdot 3 . 10^{-5}$.

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 1604$; $C = 9 \cdot 34$; $w_0 = 0 \cdot 028$; $w_m = 0 \cdot 030$;
$c_m = 0 \cdot 1583$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$	$k_1.10^5$ [1]
0·2	9·36	9·34	+0·02	—	—
136·1	9·29	9·27	+0·02	1·6	2·4
280·8	9·22	9·20	+0·02	2·0	2·6
449·6	9·16	9·12	+0·04	1·9	2·1
598·6	9·10	9·05	+0·05	1·9	2·1
809·0	9·00	8·95	+0·05	2·0	2·1
1080·0	8·80	8·82	—0·02	2·4	2·5
Mittel	—	—	—	2·0	2·3

k ber. $= 2 \cdot 3 . 10^{-5}$.

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m	0·1583	0·1684	0·3084[2]	0·3120	0·3155	0·6214	0·6607[2]	0·6708
$k.10^5$	2·0	2·5	2·6	2·8	2·9	3·3	2·7	2·9
$w_m 10^3$	30	32	40	39	26	35	50	38

Trotz der durch die Versuchsfehler bedingten starken Schwankungen der k scheint doch bereits ein Gang in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die k mit wachsendem c zunehmen. Im Mittel würde sich aus obigen Versuchen $k = 2 \cdot 7 . 10^{-5}$ ergeben oder für natürliche Logarithmen $6 \cdot 2 . 10^{-5}$ für einen mittleren Wassergehalt von 0·036 Molen im Liter, während ich früher[3]

---

[1] Von $t = 0 \cdot 2 (C-x) = 9 \cdot 36$ gerechnet.

[2] Versuch Nr. 2 und Nr. 1 der Tabelle I aus meiner Untersuchung über die Veresterung der Mononitrobenzoesäuren. (Annalen der Chemie, *351*, 188 [1907]. Bei Nr. 1 sind die beiden ersten, stark abweichenden Bestimmungen nicht in die Berechnung des Mittels einbezogen.

[3] L. c.

die Konstante der Chloräthylbildung (für natürliche Logarithmen) zu rund 6.10^{-5} für $w = 0 \cdot 04$ angegeben hatte.

2. Versuche in wasserreichem Alkohol.

Tabelle II.

$w_0 = 0 \cdot 304$ bis $0 \cdot 330$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6277$; $C = 41 \cdot 77$; $w_0 = 0 \cdot 330$; $w_m = 0 \cdot 336$; $c_m = 0 \cdot 6217$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$ [1]
0·5	41·65	—	—	—
95·0	41·45	41·48	−0·03	2·2
354·5	41·03	41·01	+0·02	1·8
497·1	40·63	40·74	−0·11	2·2
667·0	40·34	40·44	−0·10	2·1
745·0	40·15	40·31	−0·16	2·1
Mittel	—	—	—	2·1

k ber. $= 1 \cdot 9.10^{-5}$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6383$; $C = 42 \cdot 50$; $w_0 = 0 \cdot 325$; $w_m = 0 \cdot 334$; $c_m = 0 \cdot 6290$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
1·0	42·52	42·50	+0·02	—
320·0	41·90	41·90	±0·00	1·9
504·0	41·72	41·57	+0·15	1·6
635·0	41·38	41·31	+0·07	1·8
884·0	40·70	40·86	−0·16	2·1
955·0	40·60	40·74	−0·14	2·1
Mittel	—	—	—	1·9

k ber. $= 1 \cdot 9.10^{-5}$.

[1] Gerechnet von $t = 0 \cdot 5$; $C-x = 41 \cdot 65$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3210$; $C = 21 \cdot 38$; $w_0 = 0 \cdot 325$; $w_m = 0 \cdot 328$;
$c_m = 0 \cdot 3180$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
1·0	21·39	21·38	+0·01	—
335·0	21·10	21·22	—0·12	1·7
504·0	21·05	21·14	—0·09	1·3
955·0	20·83	20·94	—0·11	1·2
Mittel	—	—	—	1·4

k ber. $= 0 \cdot 95 . 10^{-5}$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3140$; $C = 20 \cdot 89$; $w_0 = 0 \cdot 330$; $w_m = 0 \cdot 332$;
$c_m = 0 \cdot 3120$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·5	20·87	20·89	—0·02	—
260·6	20·79	20·77	+0·02	0·8
497·0	20·66	20·67	—0·01	0·95
667·0	20·49	20·59	—0·10	1·25
745·0	20·52	20·56	—0·04	1·0
Mittel	—	—	—	1·0

k ber. $= 0 \cdot 92 . 10^{-5}$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 1585$; $C = 7 \cdot 63$; $w_0 = 0 \cdot 304$; $w_m = 0 \cdot 305$;
$c_m = 0 \cdot 1577$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·5	7·64	7·63	+0·01	—
184·6	7·61	7·61	±0·00	0·6
379·2	7·57	7·59	—0·02	0·9
542·2	7·58	7·57	+0·01	0·5
712·0	7·56	7·56	±0·00	0·6
862·5	7·54	7·54	±0·00	0·6
1171·0	7·45	7·50	—0·05	0·9
Mittel	—	—	—	0·68

$k =$ ber. $0 \cdot 60 . 10^{-5}$.

Tabelle III.

$w_0 = 0\cdot600$ bis $0\cdot640$.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6277$; $C = 41\cdot77$; $w_0 = 0\cdot640$; $w_m = 0\cdot644$; $c_m = 0\cdot6237$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$ [1]
0·5	41·65	—	—	—
16·0	41·67	—	—	—
260·8	41·37	41·45	−0·08	1·2
497·0	41·00	41·20	—0·20	1·4
667·0	40·97	41·04	—0·07	1·1
776·0	40·94	40·94	±0·00	1·0
Mittel	—	—	—	1·2

k ber. $= 1\cdot0 . 10^{-5}$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3038$; $C = 20\cdot23$; $w_0 = 0\cdot602$; $w_m = 0\cdot604$; $c_m = 0\cdot3016$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
1·0	20·24	20·23	+0·01	—
50·4	20·12	20·15	—0·03	0·48
955·0	20·06	20·07	—0·01	0·39
Mittel	—	—	—	0·43

k ber. $= 0\cdot36 . 10^{-5}$.

Nr. 3.

$c = 0\cdot3488$; $C = 16\cdot80$; $w_0 = 0\cdot600$; $w_m = 0\cdot601$; $c_m = 0\cdot3478$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·2	16·82	16·80	+0·02	—
192·7	16·82	16·77	+0·05	—
340·9	16·78	16·73	+0·05	0·2
506·6	16·76	16·71	+0·05	0·2
671·8	16·71	16·68	+0·03	0·3
796·7	16·64	16·67	—0·03	0·5
796·9	16·71	16·67	+0·04	0·3
1150·0	16·54	16·60	—0·06	0·6
Mittel	—	—	—	0·35

k ber. $= 0\cdot46 . 10^{-5}$.

[1] Gerechnet von $t = 16$; $C-x = 41\cdot67$.

Tabelle IV.

$c_0 = 1 \cdot 228.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6573$; $C = 31 \cdot 63$; $w_m = \bar{1} \cdot 230$; $c_m = 0 \cdot 6552$.

t	$(C-x)$ gef.	$(C-x)$ ber.	Differenz	$k.10^5$
0·6	31·58	31·63	−0·05	—
139·3	31·62	31·58	+0·04	—
306·8	31·53	31·53	±0·00	0·5
497·9	31·51	31·47	+0·04	0·3
663·7	31·43	31·42	+0·01	0·4
814·3	31·36	31·36	±0·00	0·5
814·5	31·43	31·36	+0·07	0·3
Mittel	—	—	—	0·4

k ber. $= 0 \cdot 45 . 10^{-5}$.

Aus obigen Versuchen erkennt man deutlich, daß in wasserreicherem Alkohol die k-Werte bei größeren HCl-Konzentrationen viel größer sind als bei kleineren:

$w_m = 0 \cdot 305$ bis $0 \cdot 336$

c_m	0·1577	0·3120	0·3180	0·6217	0·6290
$10^5.k$	$0 \cdot 6_8$	1·0	1·4	2·1	1·9

$w_m = 0 \cdot 601$ bis $0 \cdot 644$

c_m	0·3016	0·3478	0·6237
$10^5.k$	0·4	0·3	1·2

3. Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Chloräthylbildungsgeschwindigkeit, berechnet für monomolekulare Reaktionen und natürliche[1]

[1] Die Konstanten wurden für natürliche Logarithmen gerechnet, weil dies für die Berechnung der wegen der Chloräthylbildung anzubringenden Korrektur bequemer ist; diese Korrektur ist, wie bereits früher ausgeführt (l. c), $k.C.t\,cm^3$.

Logarithmen, lassen sich durch folgende Formel als Funktionen von Wassergehalt und HCl-Konzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 14780 + \left(20300 - \frac{22020}{c} + \frac{6575}{c^2}\right) w + \left(-259400 + \frac{247300}{c} - \frac{28330}{c^2}\right) w^2.$$

Die Formel gilt von Wassergehalten von $w = 0 \cdot 02$ ab, und zwar für $c = 0 \cdot 66$ bis $w = 1 \cdot 3$, für $c = 0 \cdot 3$ bis $w = 0 \cdot 6$, für $c = 0 \cdot 16$ bis $w = 0 \cdot 3$. Bei noch größeren Wasserkonzentrationen kann für $c < 0 \cdot 66$ bei der Messung der Veresterung organischer Säuren unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure die Chloräthylbildung vernachlässigt werden.

Für absoluten Alkohol würde sich die Konstante der Chloräthylbildung zu $6 \cdot 8 . 10^{-5}$ berechnen.

Die nach obiger Formel ermittelten k und $a-x$ sind bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angeführt. Man erkennt daraus, daß die Formel die Versuche im allgemeinen mit genügender Genauigkeit darstellt.

Nachstehend gebe ich noch die Rückrechnung der drei bei meinen Untersuchungen über die Mononitrobenzoesäure [2] angeführten Versuchsreihen über Chloräthylbildung:

Versuche Tabelle I, Nr. 1.

$(C-x)$ gef...	33·70	33·60	33·60	33·42	33·30	33·25	32·90	32·76	32·17	31·95
$(C-x)$ ber...	33·59	33·54	33·48	33·32	33·22	33·12	32·89	32·80	32·33	32·12
Differenz...	+0·11	+0·06	+0·12	+0·10	+0·08	+0·13	+0·01	−0·04	−0·16	−0·17

[1] L. c.

	Versuche Tabelle I, Nr. 2.			Versuche Tabelle I, Nr. 3.		
$(C-x)$ gef. .	15·00	14·96	14·83	15·20	15·23	15·20
$(C-x)$ ber. .	14·94	14·92	14·82	15·20	15·20	15·18
Differenz...	+0·06	+0·04	+0·01	±0·00	+0·03	+0·02

Die Übereinstimmung kann auch hier noch als eine hinreichende bezeichnet werden.

Aus der folgenden Zusammenstellung erkennt man, daß die Konstanten der Chloräthylbildung mit steigender H_2O-Konzentration — für $c = 0 \cdot 655$ allerdings erst von $w = 0 \cdot 6$ ab — rascher sinken[1] als die der Benzoesäure und mit Rücksicht auf das diesbezügliche analoge Verhalten der bisher untersuchten Säuren im allgemeinen auch rascher als die Konstanten der letzteren.

	Benzoesäure *c*			Salzsäure		
w	0·1585	0·3125	0·6552	0·1585	0·3125	0·6552
0·04	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
0·304	0·368	0·453	0·589	0·286	0·375	0·737
0·600	—	0·249	0·369	—	0·141	0·429
1·230	—	—	0·180	—	—	0·155

Es kommt also unter sonst gleichen Umständen die Chloräthylbildung bei wasserreicheren weingeistigen Lösungen weniger in Betracht als bei wasserärmeren.

[1] Daß Wasser auf die Chloräthylbildung einen verzögernden Einfluß ausübt, hat bereits Cain (Z. ph. Ch., XII, 751 [1893]) für höhere Temperaturen (80°) konstatiert, ebenso daß Vermehrung des Alkohols, also Verminderung der Chlorwasserstoffkonzentration, die Reaktionsgeschwindigkeit bei 80° herabdrückt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Konstante der Chloräthylbildung aus Alkohol und Salzsäure nur in absolutem Alkohol unabhängig von der HCl-Konzentration zu sein scheint, wie dies nach einem monomolekularen Reaktionsverlauf der Fall sein muß, dagegen in wasserreicherem Alkohol für größere HCl-Konzentrationen beträchtlich höhere Werte annimmt als für kleinere und daß ein solcher Gang der Konstanten bereits in Alkohol von 99·90 Gewichtsprozenten vorhanden ist.

Es wird eine Interpolationsformel aufgestellt, welche die Abhängigkeit der Konstanten der Chloräthylbildung vom Wassergehalt des Alkohols und der HCl-Konzentration darstellt.

Es wird der Einfluß des Wasserzusatzes auf die Chloräthylbildung mit dem auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure verglichen.

Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

A. Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Um der Frage nach dem Einfluß eines zweiten, gleichen Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren nahetreten zu können, habe ich in den im folgenden gegebenen Versuchsreihen die diesbezügliche Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei (1, 2, 4 und 1, 3, 5) Dinitrobenzoesäuren untersucht, da die Werte für die Mononitrobenzoesäuren für verschiedene HCl- und H_2O-Konzentrationen durch frühere Messungen[1] von mir festgestellt worden waren. Dabei hat sich nun, wie ich bereits hier erwähnen möchte, gezeigt, daß der zweite Substituent nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, schwächer, sondern beträchtlich stärker verzögernd als der erste wirkt. Meine Versuchsanordnung war die gleiche wie bei meinen früheren ähnlichen Bestimmungen.[2] Die Titrationen wurden mit Rosolsäure als Indikator ausgeführt. Indessen ist auch Phenolphtalein brauchbar. Die Korrekturen wegen der Chloräthylbildung wurden, wo sie in Betracht kamen, nach einer vor kurzem an dieser Stelle mitgeteilten[3] Formel berechnet, welche die Geschwindigkeitskonstanten der Chlor-

---

[1] Annalen der Chemie, *351*, 186 (1907).

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 543, 997 (1906).

[3] Vergl. A. Kailan: Über Chloräthylbildung. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIb, Bd. 116 (1907) und Monatsh. f. Chemie, *28* (1907) (im Druck).

äthylbildung als Funktionen von der Salzsäure- und Wasserkonzentration darstellt. Für diese Rechnung wurden die Werte von c_m und w_m benützt. Bezüglich der Bedeutung der Bezeichnungen verweise ich ebenfalls auf meine früheren Untersuchungen.[1]

1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure.

Der Schmelzpunkt der von Kahlbaum bezogenen Säure wurde übereinstimmend mit den Angaben der Literatur (179°)[2] bei 179 bis 180° gefunden. 0·5481 *g* (auf den luftleeren Raum reduziert) verbrauchten 25·09 cm^3 einer $0\cdot1032_1$ n. Barytlösung (ber. 25·05).

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6787; \quad A = 0\cdot1083; \quad C = 32\cdot67; \quad a = 5\cdot21;$$

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78542$$

$$w_0 = 0\cdot028; \quad w_m = 0\cdot061; \quad c_m = 0\cdot6702.$$

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.[3]
0·3	5·29	—	—	—	—	—
47·9	4·75	4·85	84·4	124	65·6	96·6
102·1	4·16	4·38	96·0	141	74·0	109·4
214·2	3·06	3·52	108·0	159	79·6	118·1
382·1	1·99	2·82	109·5	161	69·8	104·2
550·2	1·00	2·19	130·4	192	68·0	102·1
550·3	1·06	2·25	125·7	185	66·3	99·5
	Mittelwerte		114·8	169	70·9	105·8

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 543, 997 (1906).

[2] Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch., *13*, 816.

[3] Nur das c_m des Mittelwertes ist identisch mit dem oben angeführten; bei den Einzelbestimmungen ist es das jeweils für diesen Augenblick berechnete.

Nr. 2.

$c = 0\cdot6787$; $A = 0\cdot1083$; $C = 32\cdot67$; $a = 5\cdot21$;

Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0\cdot060$; $c_m = 0\cdot6700$.

			10^5			
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·4[1]	5·18	—	—	—	—	—
102·4	4·13	4·35	98·7	145	76·8	113·4
214·8	3·06	3·52	107·8	159	79·4	117·8
332·3	2·30	3·02	107·0	158	71·3	106·3
429·7	1·48	2·41	127·2	187	78·0	116·5
429·8	1·55	2·48	122·6	181	75·1	112·2
550·4	0·97	2·16	132·7	195	69·5	104·4
550·5[1]	0·93	2·12	136·0	200	71·0	106·6
	Mittelwerte...		117·2	173	74·3	110·9

Nr. 3.

$c = 0\cdot3384$; $A = 0\cdot1080$; $C = 16\cdot30$; $a = 5\cdot20$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot060$; $c_m = 0\cdot3326$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·25	5·20	—	—	—	—	—
166·0	4·42	4·58	42·5	125·5	33·1	98·3
332·0	3·73	4·06	43·4	128·4	32·4	96·0
477·5	3·13	3·60	46·2	136·5	33·4	99·4
648·5	2·61	3·25	46·2	136·5	31·5	94·7
893·7	1·95	2·83	47·7	140·5	29·6	89·7
1150·7	1·39	2·53	49·8	147·1	27·2	83·2
	Mittelwerte...		46·7	137·9	30·9	92·8

[1] Mit Phenolphtalein titriert.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3394$; $A = 0 \cdot 1083$; $C = 16 \cdot 34$; $a = 5 \cdot 21$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 054$; $c_m = 0 \cdot 3332$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·3	5·23	—	—	—	—	—
120·0	4·67	4·79	39·8	117·3	30·7	90·6
332·1	3·66	3·99	46·3	136·3	35·0	104·1
477·7	3·13	3·60	46·4	136·7	33·7	100·7
648·2	2·62	3·26	46·1	135·9	31·5	94·5
648·3	2·59	3·23	46·9	138·1	32·1	96·4
813·1	2·16	2·97	47·0	138·6	30·1	90·8
813·2	2·15	2·96	47·3	139·4	30·2	91·3
		Mittelwerte...	46·6	137·2	31·9	95·7

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 3153$; $A = 0 \cdot 0965$; $C = 15 \cdot 18$; $a = 4 \cdot 64_5$;

$$d \frac{24 \cdot 97^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78542;$$

$w_0 = 0 \cdot 024$; $w_m = 0 \cdot 044$; $c_m = 0 \cdot 3104$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·35	4·62	—	—	—	—	—
1·1	4·57	—	—	—	—	—
112·0	4·13	4·23	45·5	144	38·1	121·3
243·4	3·73	3·95	39·2	124	28·9	92·4
399·3	3·08	3·44	44·7	142	32·7	104·9
615·7	2·42	2·98	46·0	146	31·3	101·3
615·9	2·43	2·99	45·7	145	31·1	100·4
		Mittelwerte...	45·0	143	30·8	101·5

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 1686$; $A = 0 \cdot 1083$; $C = 8 \cdot 12$; $a = 5 \cdot 21$;

Alkohol wie bei Nr. 1;

$w_m = 0 \cdot 043$; $c_m = 0 \cdot 1648$.

	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	10^5 $\frac{k}{c}$	10^5 k korr.	10^5 $\frac{k}{c_m}$ korr.
0·4	5·18	—	—	—	—	—
166·0	4·79	4·85	22·1	131	18·0	107·1
332·2	4·42	4·55	21·6	128	17·8	106·1
575·9	3·98	4·20	20·3	120	16·3	97·9
792·4	3·66	3·96	19·4	115	15·1	93·0
792·5	3·72	4·02	18·5	110	14·2	86·0
986·4	3·36	3·74	19·3	115	14·6	88·7
		Mittelwerte...	19·5	116	15·2	92·4

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist. Ordnet man die Versuche nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m	0·1648	0·3104	0·3326	0·3332	0·6700	0·6702
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.	924	1015	957	928	1109	1058
$10^3 . w_m$	43	44	54	60	60	61

Die Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von $k = 0 \cdot 00100$ für $w_m = 0 \cdot 054$. Die Abweichungen der äußersten Werte (0·001109 und 0·000924) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Präparates wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur[1]

[1] Tiemann u. Judson geben 202° an (Ber. der Deutschen chem. Ges., *3*, 224); Muretow 204 bis 205° (Zeitschr. für Chemie, 1870, 641).

bei 204° gefunden; 0·3709 g der Säure (bezogen auf den luftleeren Raum) verbrauchten 16·93 cm^3 einer 0·1032$_1$ normalen Barytlösung (ber. 16·95).

Entsprechend der etwas kleinen Veresterungsgeschwindigkeit führe ich auch die unter Berücksichtigung der Chloräthylbildung — soweit sie noch in Betracht kam — ermittelten Konstanten an. Die bei den einzelnen Versuchsreihen angegebenen berechneten Größen sind nach einer später mitzuteilenden — auf die korrigierten Werte bezogenen — Formel ermittelt, welche die Konstanten als Funktionen von c und w darstellt.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}6397$; $A = 0{\cdot}1040$; $C = 30{\cdot}80$; $a = 5{\cdot}01$;

$$d\,\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78544;$$

$w_0 = 0{\cdot}030$; $w_m = 0{\cdot}060$; $c_m = 0{\cdot}6390$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	10^5 $\frac{k}{c}$	10^5 k korr.	10^5 $\frac{k}{c_m}$ korr.
0·3	5·03	—	—	—	—	—
5·50	4·43	4·44	961	1503	945	1478
22·9	3·14	3·18	884	1383	860	1346
31·0	2·51	2·57	967	1511	934	1461
47·8	1·87	1·97	895	1398	847	1326
47·95	1·93	2·03	863	1349	818	1280
95·2	0·55	0·74	1008	1575	872	1368
		Mittelwerte...	907	1418	862	1349

k ber. $= 0{\cdot}00843$;

$f\,\% = +2{\cdot}21$;

$v = 0{\cdot}203$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6354$; $A = 0 \cdot 1040$; $C = 30 \cdot 58$; $a = 5 \cdot 01$;
Alkohol wie bei Nr. 1;
$w_m = 0 \cdot 060$; $c_m = 0 \cdot 6343$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	10^5 $\frac{k}{c}$	10^5 k korr.	10^5 $\frac{k}{c_m}$ korr.
0·2	4·97	—	—	—	—	—
15·6	3·72	3·75	827	1302	804	1267
23·7	3·04	3·09	914	1438	884	1392
40·6	2·25	2·33	855	1345	818	1289
40·8	2·14	2·22	905	1423	865	1364
63·9	1·43	1·56	852	1340	793	1250
90·2	0·58	0·76	1038	1633	908	1433
Mittelwerte...			894	1404	842	1327

k ber. $= 0 \cdot 0833$;
$f\,{}^0/_0 = +1 \cdot 07$; $v = 0 \cdot 100$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3204$; $A = 0 \cdot 1050$; $C = 15 \cdot 42$; $a = 5 \cdot 06$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 061$; $c_m = 0 \cdot 3192$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	10^5 $\frac{k}{c}$	10^5 k korr.	10^5 $\frac{k}{c_m}$ korr.
0·35	5·03	—	—	—	—	—
15·85	4·50	4·52	320	999	307	960
41·0	3·61	3·65	358	1117	345	1079
88·4	2·33	2·41	380	1188	364	1142
112·5	2·00	2·10	358	1118	339	1063
112·6	1·91	2·01	371	1172	356	1114
160·4	1·25	1·40	378	1181	348	1091
Mittelwerte...			369	1152	348	1096

k ber. $= 0 \cdot 00345_3$;
$f\,{}^0/_0 = +0 \cdot 78$; $v = 0 \cdot 072$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3204$; $A = 0 \cdot 1050$; $C = 15 \cdot 42$; $a = 5 \cdot 06$.
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 062$; $c_m = 0 \cdot 3190$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·35	5·05	—	—	—	—	—
15·80	4·41	4·43	376	1173	363	1134
40·9	3·45	3·49	406	1267	394	1231
88·7	2·40	2·48	365	1139	349	1092
88·8	2·50	2·58	345	1075	329	1030
112·8	2·00	2·10	357	1115	338	1061
184·7	1·14	1·30	350	1093	319	1003
185·5	1·06	1·22	366	1141	333	1045
		Mittelwerte...	361	1128	339	1064

k ber. $= 0 \cdot 00344_3$;
$f\,^0/_0 = -1 \cdot 53$; $v = 0 \cdot 143$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 1592$; $A = 0 \cdot 1050$; $C = 7 \cdot 65$; $a = 5 \cdot 06$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 058$; $c_m = 0 \cdot 1586$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·5	5·07	—	—	—	—	—
41·10	4·40	4·41	147	925	145	912
88·8	3·72	3·75	150	944	146	922
160·6	2·67	2·72	173	1085	168	1057
238·7	2·13	2·21	157	988	151	951
238·9	2·16	2·24	155	971	148	936
328·4	1·63	1·74	150	941	141	894
328·8	1·54	1·65	157	987	148	935
		Mittelwerte...	156	983	150	944

k ber. $= 0 \cdot 00150$; $f\,^0/_0$, $v = 0$.

Ordnet man obige Versuche nach steigenden mittleren Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

c_m	0·1586	0·3190	0·3192	0·6343	0·6390
$10^5 \cdot \frac{k}{c}$	983	1128	1152	1404	1418
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.	944	1064	1096	1327	1349
$10^3 w_m$	58	62	61	60	60

Es zeigt sich also hier, daß selbst in sehr wasserarmem Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäuremenge wächst, während bei der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure ein solcher Gang der k/c_m-Werte nicht oder doch kaum merklich vorhanden ist; freilich beziehen sich dort die Versuchsreihen mit kleinerer HCl-Menge auch auf eine etwas kleinere mittlere Wasserkonzentration. Auch bei den Mononitrosäuren[1] zeigen die k/c bei sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen kaum einen Gang.

Dagegen läßt sich eine ähnliche Erscheinung wie hier wieder bei den Amidosäuren[1] konstatieren, wo gleichfalls die Reaktionsgeschwindigkeit auch in »absolut«-alkoholischen Lösungen rascher wächst, selbst als die »freie« Salzsäurekonzentration, und diese Abweichung von der Proportionalität bei der *o*-Säure viel schärfer hervortritt als bei der *m*- und *p*-Säure.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle III.

$w_0 = 0 \cdot 328.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 3199;\quad A = 0 \cdot 1048;\quad C = 15 \cdot 40;\quad a = 5 \cdot 05;$

$w_m = 0 \cdot 356;\quad c_m = 0 \cdot 3195.$

			10^5			
t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·5	5·05	--	—	—	—	—
41·3	4·25	4·26	181	565	178	557

---

[1] L. c.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
89·1	3·56	3·59	170	532	166	520
160·9	2·50	2·55	190	593	184	577
255·5	1·60	1·68	195	611	187	586
255·6	1·68	1·76	187	584	179	561
		Mittelwerte...	187	585	180	565

k ber. $=$ 0·00173;

$f\,\%_0 = +3·9$;

$v =$ 0·36.

Tabelle IV.

$w_0 = 0·633$.

Nr. 1.

$c = 0·6383$; $A = 0·1044$; $C = 30·74$; $a = 5·04$;

$w_m = 0·664$; $c_m = 0·6376$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	10^5 Diff.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·6	4·87	4·87	5·01	—0·14	—	—	—	—
1·3	5·11	5·11	4·98	+0·13	—	—	—	—
20·7	4·30	4·32	4·22	+0·10	332	521	323	506
41·6	3·44	3·47	3·52	—0·05	398	624	389	610
67·5	2·69	2·74	2·82	—0·08	404	633	392	615
139·3	1·59	1·69	1·51	+0·18	366	574	341	535
139·5	1·39	1·49	1·51	—0·02	401	628	379	595
139·6	1·49	1·59	1·51	+0·08	379	594	367	576
			Mittelwerte...		386	604	369	579

k ber. $=$ 0·00376;

$f\,\%_0 = -1·9$;

$v =$ 0·18.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3195$; $A = 0\cdot1045$; $C = 15\cdot38$; $a = 5\cdot04$;
$w_m = 0\cdot659$; $c_m = 0\cdot3189$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·6	5·05	—	—	—	—	—
41·6	4·61	4·62	94	294	93	290
140·1	3·47	3·49	116	363	114	357
187·4	3·12	3·15	111	348	109	342
258·8	2·74	2·78	102	320	100	313
259·0	2·74	2·78	102	320	100	313
402·1	1·96	2·02	102	320	99	310
402·5	1·96	2·02	102	319	99	310
		Mittelwerte ...	104	326	101_4	318

k ber. $= 0\cdot00101_5$;
$f\,\%_0 = -0\cdot10$;
$v = 0\cdot01$.

Nr. 3.

$c = 0\cdot1587$; $A = 0\cdot1044$; $C = 7\cdot64$; $a = 5\cdot04$;
$w_m = 0\cdot654$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
0·7	5·11	5·02	+0·09	—	—
67·8	4·74	4·76	—0·02	0·000394	0·00248
163·2	4·48	4·40	+0·08	0·000314	0·00198
307·2	3·77	3·93	—0·16	0·000411	0·00259
475·0	3·42	3·42	±0·00	0·000355	0·00224
643·8	2·95	2·98	—0·03	0·000361	0·00228
815·8	2·47	2·59	—0·12	0·000380	0·00239
			Mittelwerte ...	0·000369	0·00233

k ber. $= 0\cdot000354$;
$f\,\%_0 = +4\cdot07$; $v = 0\cdot38$.

Tabelle V.

$w_0 = 1 \cdot 247$ bis $1 \cdot 249$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6400$; $A = 0 \cdot 1049$; $C = 30 \cdot 82$; $a = 5 \cdot 05$;
$w_0 = 1 \cdot 247$, $w_m = 1 \cdot 278$; $c_m = 0 \cdot 6393$;

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·7	4·88	4·88	5·04	−0·16	—	—	—	—
1·7	5·08	5·08	5·02	+0·06	—	—	—	—
20·4	4·69	4·69	4·67	+0·02	158	247	158	247
67·8	3·72	3·74	3·88	−0·14	196	307	193	301
143·1	2·61	2·65	2·89	−0·14	201	313	196	306
233·3	1·92	1·98	2·06	−0·08	180	281	174	273
307·2	1·63	1·71	1·55	+0·16	160	250	153	240
307·5	1·64	1·72	1·55	+0·17	159	248	152	238
				Mittelwerte....	173	271	167	261

k ber. $= 0 \cdot 00167$, $f\,^0/_0$, $v = 0$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3206$; $A = 0 \cdot 1051$; $C = 15 \cdot 44$; $a = 5 \cdot 06$;
$w_0 = 1 \cdot 249$; $w_m = 1 \cdot 273$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
1·0	5·12	5·05	+0·07	—	—
67·9	4·59	4·65	−0·06	0·000626	0·00195
187·6	4·06	4·01	+0·05	0·000511	0·00159
308·0	3·18	3·45	−0·27	0·000656	0·00204
475·3	2·90	2·82	+0·08	0·000509	0·00159
475·5	2·90	2·82	+0·08	0·000509	0·00159
643·8	2·30	2·29	+0·01	0·000532	0·00166
643·9	2·26	2·29	−0·03	0·000544	0·00170
			Mittelwerte...	0·000540	0·00168

k ber. $= 0 \cdot 000534$;
$f\,^0/_0 = +1 \cdot 11$; $v = 0 \cdot 104$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1591$; $A = 0 \cdot 1049$; $C = 7 \cdot 66$; $a = 5 \cdot 05$;
$w_0 = 1 \cdot 247$; $w_m = 1 \cdot 261$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
0·9	5·10	5·05	+0·05	—	—
144·5	4·76	4·74	+0·02	0·000179	0·00113
308·2	4·30	4·42	—0·12	0·000227	0·00143
475·2	4·14	4·11	+0·03	0·000182	0·00114
644·0	3·87	3·82	+0·05	0·000180	0·00113
815·4	3·61	3·55	+0·06	0·000179	0·00113
999·6	3·28	3·29	—0·01	0·000188	0·00118
999·7	3·40	3·29	+0·11	0·000172	0·00108
			Mittelwerte....	0·000182	0·00114

k ber. $= 0 \cdot 000188$;
$f\,{}^0/_0 = -3 \cdot 3\,{}^0/_0$; $v = 0 \cdot 31$.

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Geschwindigkeitskonstanten rascher wachsen als die Salzsäurekonzentrationen:

$w_m = 0 \cdot 654$ bis $0 \cdot 664$

c	0·1587	0·3189[1]	0·6376[1]
$10^5.k/c$ ..	233	318[2]	579[2]

$w_m = 1 \cdot 261$ bis $1 \cdot 278$

c	0·1591	0·3206	0·6393[1]
$10^5.k/c$	114	168	261[2].

3. Versuch über die Verseifung des 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Aus den gleichen Gründen wie bei den früher untersuchten Säuren stellte ich auch hier einen Verseifungsversuch in wasserreicherer weingeistiger Lösung an.

---

[1] c_m.

[2] $10^5.k/c_m$ korr.

Tabelle VI.

$c = 0{\cdot}6128$; $E = 0{\cdot}0587$; $C = 35{\cdot}68$; $e = 3{\cdot}42$;
$w_0 = 1{\cdot}265$.

t	C nach der Acid- Bestimmung	C nach der Cl- Bestimmung	C ber.	x	$10^4.k$[1]
0·2	35·78	—	35·68	0·10	—
0·3	—	35·61		—	—
239·3	35·98	—	35·62	0·36	3
358·6	36·12	—	35·59	0·53	3
528·7	36·03	—	35·55	0·48	2_7
654·4	35·80	—	35·52	0·28	1_5
654·6[2]	35·77	35·46		0·25	1_3

In wasserreichem Alkohol findet somit Verseifung statt. Da die Verseifungskonstante für obiges c und w nach der gleich mitzuteilenden Formel sich zu 0·00156 berechnet, wären im Gleichgewicht etwa 10 bis 12% freie Säure vorhanden. Es käme daher die Verseifung erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht. Auffallend sind die starken Schwankungen der acidimetrisch bestimmten C-Werte; doch findet, wie man vielleicht zu ihrer Erklärung anzunehmen geneigt wäre, keine beträchtliche Verseifung bei der Titration statt, wovon ich mich überzeugte, als ich die letzte Probe obiger Versuchsreihe mit 0·1 cm^3 Barytlauge übertitrierte und im verschlossenen Kölbchen mehrmals umschwenkte — bei der Titration scheidet sich immer der Ester aus — nach 10 Minuten war die Probe zwar abgeblaßt, aber noch deutlich rosa.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich wieder in analoger Weise wie bei den früher untersuchten Säuren

---

[1] k (für Brigg'sche Logarithmen) berechnet nach den bei den Oxybenzoesäuren (Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVI, Jänner 1907, p. 72) gegebenen Ausführungen.

[2] Mit Phenolphtalein titriert.

als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen. Man erhält so:

$$\frac{1}{k} = -13\cdot 3 + \frac{81\cdot 28}{c} - \frac{0\cdot 413}{c^2} +$$
$$+\left(-450\cdot 1 + \frac{271\cdot 9}{c} + \frac{43\cdot 86}{c^2}\right) w +$$
$$+\left(-114\cdot 9 + \frac{71\cdot 37}{c} - \frac{2\cdot 714}{c^2}\right) w^2.$$

k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen. Die Ermittlung der Konstanten obiger Formel geschah in der gleichen Weise wie bei meinen früheren diesbezüglichen Untersuchungen. Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot 03$ und $1\cdot 3$ und für Salzsäuregehalte von $c = 0\cdot 16$ bis $0\cdot 64$.

In gleicher Weise wie bei den Oxysäuren habe ich auch hier die berechneten k, die Werte für $f\,^0/_0$ und v bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben, desgleichen die berechneten Werte von $(a-x)$ in jenen Fällen, in denen sich die Rückrechnung aus den bereits bei meinen Untersuchungen über die Benzoesäure erörterten Gründen als notwendig erwies.

Wie man aus den berechneten Größen sieht, stellt die Formel im allgemeinen die Versuche gut dar. Auffallend ist aber doch, daß die Titrationsfehler bisweilen ziemlich groß sind. Der als zulässig bezeichnete Fehler von $0\cdot 2\,cm^3$ wird sogar einmal überschritten. Die letzten Bestimmungen einiger Versuchsreihen sind allerdings dadurch mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, daß bei weit vorgeschrittenem Umsatz der Ester auskristallisierte (z. B. bei Nr. 1 der Tabelle IV), wodurch eine Volumänderung bedingt sein konnte.

Vergleich der 1, 2, 4 und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren.

Es wurde bereits eingangs erwähnt, daß bei beiden Säuren die zweite Nitrogruppe stärker als die erste wirkt. Dies erhellt beim Vergleich der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure mit der *o*- und *p*-, der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit der *m*-Nitrobenzoesäure.

Tabelle VII.

Benzoesäure = 1·000; w = 0·05;

c	o-Nitrosäure $= v_1$	p-Nitrosäure $= v_2$	$v_1 . v_2$	1, 2, 4-Dinitrosäure
0·1667	0·0535	0·695	0·0372	0·0189
0·3333	0·0500	0·673	0·0337	0·0177
0·6667	0·0535	0·731	0·0391	0·0189

Tabelle VIII.

Nr. 1.

c = 0·1667.

w	Benzoesäure = 1·000: m-Nitrosäure $= v$	v^2	1, 3, 5-Dinitrosäure	m. Nitrosäure = 1·000: 1, 3, 5-Dinitrosäure
0·052	0·570	0·325	0·183	0·321
0·720	0·590	0·348	0·263	0·446
1·333	0·620	0·384	0·303	0·488
Nr. 2. c = 0·3333.				
0·052	0·559	0·312	0·199	0·356
0·720	0·628	0·394	0·252	0·412
1·133	0·660	0·436	0·323	0·490
Nr. 3. c = 0·6667.				
0·052	0·538	0·289	0·255	0·474
1·720	0·707	0·500	0·336	0·475
1·333	0·710	0·504	0·332	0·453

Im übrigen ergeben sich wieder ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den früher untersuchten Säuren. In der folgenden Übersicht bedeutet m das Mittel aus den Faktoren der letzteren, M das neue Mittel. Wir finden also:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure in ungefähr gleichem Verhältnis wie bei den früher untersuchten Säuren. Bei $^1/_6$- und $^1/_3$-normaler HCl sind hier die Abweichungen vom Mittel allerdings sehr beträchtlich. Die Werte der k für w = 0·052 gleich 1·000 gesetzt, erhält man:

Für $c = 0\cdot1667$		m	M
bei $w = 0\cdot72$	0·225	0·179	0·185
bei $w = 1\cdot333$	0·118	0·079	0·084
Für $c = 0\cdot3333$			
bei $w = 0\cdot72$	0·266	0·214	0·220
bei $w = 1\cdot333$	0·143	0·097	0·103
Für $c = 0\cdot6667$			
bei $w = 0\cdot72$	0·417	0·369	0·375
bei $w = 1\cdot333$	0·189	0·180	0·181

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure angenähert im gleichen Verhältnis wie die der früher untersuchten Säuren. Setzt man die Werte der Konstanten für $c = 0\cdot1667$ gleich $1\cdot00$, so erhält man:

Für $w = 0\cdot72$		m	M
bei $c = 0\cdot3333$	2·74	2·74	2·74
bei $c = 0\cdot6667$	10·33	8·59	8·81
Für $w = 1\cdot333$			
bei $c = 0\cdot3333$	2·80	2·77	2·77
bei $c = 0\cdot6667$	8·89	9·37	9·31

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $^1/_6$-, $^1/_3$- und $^2/_3$normale HCl ist bei $w = 0\cdot72$ und $w = 1\cdot333$ ungefähr das gleiche.

Verhältnis der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure	
für $w = 0\cdot72$	1 : 2·74 : 10·33
für $w = 1\cdot333$	1 : 2·80 : 8·89
Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·77 : 9·61
Verhältnis im Mittel bei sämtlichen untersuchten Säuren für $w = 0\cdot72$.........	1 : 2·74 : 8·81
für $w = 1\cdot333$	1 : 2·77 : 9·36
Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·75 : 9·08

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure in sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen gemessen und der HCl-Konzentration proportional gefunden.

Es wird gezeigt, daß die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure sowohl in »absolutem« als auch in wasserreicherem Alkohol rascher wächst als die Salzsäuremenge.

Es wird die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffs durch eine Formel dargestellt.

Es wird gezeigt, daß der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylester durch wasserreichere alkoholische Salzsäure verseift wird, diese Reaktion jedoch neben der Veresterung erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht kommt.

Es wird gezeigt, daß die zweite Nitrogruppe bei beiden Dinitrobenzoesäuren die Veresterungsgeschwindigkeit verhältnismäßig stärker herabdrückt als die erste.

Es wird das Verhalten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit dem der früher untersuchten Säuren verglichen, wobei sich wieder bestimmte Analogien ergeben.

Vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen, als ich von Herrn Prof. Wegscheider — wofür es mir gestattet sei, ihm auch hier bestens zu danken — aufmerksam gemacht wurde auf eine soeben im physikalisch-chemischen Zentralblatt referierte Arbeit von Hollemann und Sirks[1] über die Veresterung der sechs isomeren Dinitrobenzoesäuren. Leider ist letztere Abhandlung an einer mir nicht zugänglichen Stelle publiziert, so daß ich keinen Vergleich der erhaltenen Zahlen anstellen konnte.

---

[1] Phys. chem. Zentralblatt, Bd. IV, 124; Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, Bd. 15, p. 264, 1906.

Über die Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton

von

Dr. un. med. **Ernst Mayerhofer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Bei der Kondensation von Diphenylaceton mit Anisaldehyd sowie mit Piperonal unter der Einwirkung von Salzsäuregas erhielt im hiesigen Laboratorium R. Hertzka[1] gesättigte chlorhaltige Ketone, welche ein bis nun nicht häufig beobachtetes Verhalten gegen siedenden Alkohol zeigen: ihr Chloratom wird nämlich durch dieses Reagens gegen den Methoxyl-, beziehungsweise den Äthoxylrest ausgetauscht.

Auf Prof. Goldschmiedt's Veranlassung suchte später L. Schimetschek[2] Analogien; er konnte aber bei den von ihm dargestellten Kondensationsprodukten ein gleiches Verhalten nicht konstatieren.

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob etwa Alkyl-, beziehungsweise Dialkylaminogruppen einen ähnlichen Einfluß auf die Labilität des Chloratoms zeigen werden wie die Methoxyl-, beziehungsweise die Dioxymethylengruppe.

Ich habe zunächst den *p*-Dimethylaminobenzaldehyd untersucht, doch konnte dadurch zur Lösung dieser Frage gar

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 227 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 1 (1906).

nichts beigetragen werden, da ich aus diesem Körper niemals gesättigte chlorhaltige, sondern nur ungesättigte chlorfreie Ketone erhalten konnte.

Die Kondensation von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon sowie mit Phenylaceton unter dem Einflusse gasförmiger Salzsäure lieferte je ein Paar von Körpern: zwei niedriger schmelzende unsymmetrische und zwei höher schmelzende symmetrische.

Alle vier Kondensationsprodukte sind ungesättigte Ketone, die als chlorwasserstoffsaure Salze zur Abscheidung kommen. Eine aldolartige Verbindung des Aldehyds mit den zwei genannten Ketonen konnte nicht bewerkstelligt werden, obwohl zu diesem Zwecke auch Kondensationsversuche mit verdünntem Alkali angestellt wurden. Ebensowenig konnte die Bildung von Tetrahydropyronderivaten beobachtet werden.

Nach mannigfach modifizierten Versuchen wurde nach der im folgenden beschriebenen und als am besten befundenen Methode vorgegangen.

Molekulare Mengen des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds und je eines der genannten Ketone wurden in der doppelten Gewichtsmenge Benzols gelöst. Die anfänglich braun gefärbte Flüssigkeit wurde nach einige Minuten langem Durchleiten eines langsamen Stromes von getrocknetem Salzsäuregas grün; nach kurzer Zeit färbt sich die Benzollösung gelb, wobei sich an den Wänden des Gefäßes ein fast weißer Körper ausgeschieden hatte.

Diese Kristalle erwiesen sich als das Chlorhydrid des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds. Ihre Menge nahm immer mehr zu, bis sich kleine Öltröpfchen wahrnehmen ließen. Diese nahmen bei weiterem Einleiten der Salzsäure zusehends an Masse auf Kosten des ausgeschiedenen Salzes zu, bis nach beiläufig einer Stunde die letzte Salzflocke verschwunden war. Die ganze Reaktionsmasse hatte sich nun in zwei Schichten getrennt: in eine obere Benzolphase, welche in beiden Fällen nur mehr wenig gelöst enthielt und bei der Kondensation mit

Phenylaceton fast farblos war, und in eine untere, braun gefärbte, dickölige Phase, welche eine konzentrierte Lösung der salzsauren Kondensationsprodukte in dem bei der Reaktion entstandenen Wasser darstellte.

Da während der Reaktion die Benzollösung sich merklich erwärmte, so wurde von Anfang an mit Wasser gekühlt.

Zur Vermeidung der Bildung komplizierter Diketone wird das Einleiten der Salzsäure unterbrochen, sobald eben die zwei Phasen erkennbar geworden sind. Ein einmaliges Mißlingen der sonst stets glatt verlaufenen Reaktion mußte wenigstens durch die Annahme der Bildung weiterer komplizierter zusammengesetzter Körper infolge allzu langer Salzsäureeinwirkung erklärt werden; bei diesem Versuche wurden nur unkristallisierbare Substanzen erhalten.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die erhaltene Masse nunmehr tagelang in einem mit Ätzkalk und Paraffin beschickten, evakuierten Exsikkator zur Entfernung des Benzols und der Salzsäure stehen gelassen. Die dickflüssige, fadenziehende, braune Masse verwandelte sich hiebei in eine nahezu weiße, pulverisierbare, aber nicht deutlich kristallinische Substanz, ein Gemisch der Chlorhydride des *p*-Dimethylaminobenzaldibenzylketons und des Di-*p*-dimethylaminobenzaldibenzylketons, beziehungsweise der Chlorhydride der entsprechenden Kondensationsprodukte des Phenylacetons.

In diesem Stadium der Operationen war kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrzunehmen. Ein Pröbchen dieses weißen Produktes konnte durch Wasserzusatz in eine stark gelb gefärbte, krümelige Masse verwandelt werden, wobei in dem Maße, als das zugesetzte Wasser verdunstete, das anfängliche weiße Produkt wieder gewonnen werden konnte. Bei noch weißer Farbe der Substanz wurden unter dem Mikroskope deutlich ausgebildete Kristalle gesehen. Dieselben Beobachtungen wurden auch bei Anwendung von 95prozentigem Alkohol an Stelle des Wassers gemacht; mit ungetrocknetem Äther verrieben, blieb dagegen das weiße Produkt unverändert, und nur der Äther färbte sich gelb, über Chlorcalcium entwässerter Äther dagegen blieb ungefärbt.

Durch Zusatz größerer Mengen Wassers werden die Chlorhydride hydrolysiert und die freien basischen Ketone in Form einer intensiv gelben, krümeligen Masse gefällt. Vollständiger ist natürlich die Abscheidung bei Anwendung wässerigen Ammoniaks.

Auf diese Weise wurde aus 10 *g* Aldehyd und 14 *g* Dibenzylketon 24 *g* Rohprodukt erhalten. Dasselbe ließ sich durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von gleichen Volumteilen Alkohol und Äther in einen niedriger schmelzenden, leichter löslichen Anteil (*A*) — 11·3 *g* — und in einen schwerer löslichen, höher schmelzenden (*B*) — 1·8 *g* — zerlegen.

Die Ausbeute bei der Kondensation mit Phenylaceton betrug aus 15 *g* Aldehyd und 13·5 *g* Phenylaceton 11·7 *g* an reinem, niedrig schmelzenden Produkt (*C*), während das hoch schmelzende (*D*) oft gar nicht, einmal aber bei anscheinend gleichen Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute, einmal wieder nur in geringer Menge beobachtet wurde.

A. *p*-Dimethylaminobenzaldibenzylketon.

(1, 3-Diphenyl-4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2.)

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5.C.CO.CH_2.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!N.C_6H_4.CH \end{array}$$

Diese Substanz wurde aus Amylalkohol, Äthylalkohol und schließlich aus Äther umkristallisiert, in welchen Lösungsmitteln sie leicht löslich ist.

Sie kristallisiert in kanariengelben, glänzenden, prismatischen Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118 bis 119°. Das Chlorhydrid ist farblos.

Der Körper ist chlorfrei, die Annahme einer Doppelbindung erscheint durch die gelbe Farbe und durch die Additionsfähigkeit des Körpers für Brom gerechtfertigt. Es gelang übrigens nicht, das Bromderivat in kristallisierte Form zu bringen. Die Substanz ist nicht lichtempfindlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelkirschrot übergeht. Wenig verdünnte Salzsäure löst die

Substanz mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von mehr Säure verschwindet. Die tiefgelbe Lösung in wenig Eisessig wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure grünlich; weiterer Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure macht die grünliche Lösung wasserhell.

Bei der Ausführung der Elementaranalyse dieses Produktes wurde die zuerst von Goldschmiedt und Knöpfer[1] gemachte Beobachtung, daß manche Substanzen dieser Körperklasse bei der üblichen Ausführung der Verbrennung ungenügende Kohlenstoffzahlen liefern, bestätigt gefunden. Vier unter Benützung von Bleichromat ausgeführte Analysen ergaben für C ein Defizit von $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ %.

Ich habe daher in der Folge auf die Ausführung von Verbrennungen in diesem Falle verzichtet und vorerst Methylimidbestimmung sowie Stickstoffbestimmung nach Dumas als analytische Belege verwendet.

Nachträglich wurde diese Substanz an Herrn Prof. Dennstedt eingesandt, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, sie durch Herrn Dr. Th. Klünder nach seinem Verfahren verbrennen zu lassen. Beiden Herren sei hiefür aufs beste gedankt.

Im folgenden sind die nach Dennstedt erhaltenen Zahlen und die von mir für *n*-Methyl und Stickstoff erhaltenen Zahlenwerte mitgeteilt.

I. 0·1883 *g* gaben 0·5870 *g* Kohlensäure und 0·1202 *g* Wasser.
II. 0·1778 *g* gaben 0·5541 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.
III. 0·1880 *g* lieferten 7·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und $B = 739·3$ *mm*.
IV. 0·2890 *g* gaben 0·4059 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{24}H_{23}NO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	84·96	84·99	—	—	84·5
H	7·09	7·08	—	—	6·7
N	—	—	4·28	—	4·1
CH_3	—	—	—	8·96	8·8

Oxim. Das Keton wurde in Äthylalkohol gelöst und etwas mehr als das Doppelte der theoretischen Menge an Hydroxyl-

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 748 (1899).

aminchlorhydrid, das in möglichst wenig Wasser aufgenommen war, zugefügt. Es wurde 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfänglich hellgelbe Flüssigkeit sich dunkel färbte.

Der Alkohol wurde nunmehr abgedunstet und vorsichtig Wasser zugesetzt. Dabei fiel ein anfangs gelber Körper aus, der durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Äthyl- und Methylalkohol unter Anwendung von Tierkohle in fast rein weißen, verfilzten Nadeln gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 184 bis 185°, wobei die Substanz schon etwas früher sich bräunt und sintert. Der Körper ist in Äther nur schwer und in Natriumcarbonat auch in der Wärme fast gar nicht löslich. Ein analoger Versuch, das Oxim in methylalkoholischer Lösung darzustellen, versagte, indem die Ausbeute, vielleicht wegen des niedrigen Siedepunktes, sehr gering war.

0·1628 *g* lieferten bei 19° und $B = 749$ *mm* 11·3 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{24}H_{26}O_2N_2$	$C_{24}H_{24}ON_2$
N	7·9	7·5	7·9

Der gefundene Wert entspricht somit der für das Oxim berechneten Zahl. Mit Fehling'scher Lösung reagierte die Substanz weder in der Kälte noch beim Anwärmen. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Oxim gespalten und das ursprüngliche Keton als gelbe Masse regeneriert. Damit ist auch die noch mögliche Formel eines Isoxazolins ausgeschlossen, denn ein solcher Ringkörper müßte bei dieser Operation unangegriffen bleiben.

Die Substanz ist danach als *p*-Dimethylaminobenzaldibenzylketoxim

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5\text{—}C\text{—}C\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| \quad\; \| \\ (CH_3)_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH \;\; N\text{—}OH \end{array}$$

zu bezeichnen. Wie vorauszusehen, reagiert das Oxim bei weiterer Behandlung mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nicht mehr.

p-Dimethylaminohydroxylaminobenzyldibenzylketon. Auch die Darstellung dieses Derivates ließ sich ohne Schwierigkeiten nach folgender Vorschrift bewirken.

Man setzt der, wie oben angegeben, bereiteten Lösung des Ketons eine der Menge des angewendeten Hydroxylaminchlorhydrids äquivalente Menge Natriumacetat hinzu und erwärmt 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Nunmehr wird vorsichtig Wasser zugesetzt bis zur beginnenden Ausscheidung von Kristallen.

Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildete die Substanz fast weiße Nadeln, die zumeist büschelförmig gruppiert auftraten. Schmelzpunkt bei 156° unter plötzlicher Gasentwicklung.

0·1034 *g* lieferten 0·0612 *g* Wasser und 0·2913 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{24}H_{26}O_2N_2$	$C_{24}H_{24}ON_2$
C	77·0	77·0	80·9
H	6·6	6·9	6·7

Die Analyse dieses Körpers zeigt, daß er sich in seiner Zusammensetzung um die Elemente eines Moleküls Wasser von dem beschriebenen Oxim unterscheidet.

Die Substanz reduziert Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen, wie es nach Harries[1] Hydroxylaminoketone allgemein tun. Die Strukturformel ist demnach

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5-CH-CO-CH_2-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \\ (CH_3)_2N-C_6H_4-CH-NH-OH. \end{array}$$

B. Di-*p*-dimethylaminobenzaldibenzylketon.

(1, 5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-2, 4-diphenylpentenon-3.)

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5.C.CO.C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ (CH_3)_2N.C_6H_4.CH \quad HC.C_6H_4.N(CH_3)_2. \end{array}$$

Dieses symmetrische Keton wurde als Nebenprodukt in geringer Ausbeute erhalten.

---

[1] Ann., *330*, 201 (1903).

Ein Versuch, es in größerer Menge durch Anwendung der Verhältnisse: 1 Molekül Keton zu 2 Molekülen Aldehyd zu gewinnen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, indem allerdings fast kein unsymmetrisches Keton erhalten wurde, aber die Ausbeute an symmetrischem Körper durch Bildung von unkristallisierbaren Schmieren auch derart geschmälert wurde, daß im wesentlichen nicht mehr des gesuchten Produktes isoliert werden konnte, als bei Anwendung molekularer Verhältnisse.

Der Körper ist weit schwerer in Alkohol und Äther löslich als der bei 119° schmelzende. Am besten konnte er aus Amylalkohol umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 211°. Die Farbe, weniger intensiv gelb als beim unsymmetrischen Kondensationsprodukte, hat einen Stich ins Grünliche. Er ist chlorfrei und addiert Brom, ohne daß jedoch ein bromhaltiger Körper kristallisiert gewonnen werden konnte.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit rotbrauner Farbe. Wenig Salzsäure löst mit gelber Farbe, ein Überschuß an Säure bringt diese Färbung wieder zum Verschwinden. Die tiefgelbe Lösung in wenig Eisessig wird durch vorsichtigen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst grünlich; weiterer Säurezusatz entfärbt allmählich.

Das Chlorhydrid dieses Körpers ist farblos.

Unter dem Mikroskope zeigten sich vierseitig umgrenzte Formen mit Abstumpfungen an den Ecken, so daß neben vielen Übergängen scheinbar hexagonale Formen erschienen.

Überhaupt ist dieser Körper ein Beispiel dafür, wie die Lösungsgenossen Einfluß auf die Art der Kristallausbildung haben. Aus alkoholischer Lösung z. B., welche von einem Versuche der Oximdarstellung noch salzsaures Hydroxylamin enthielt, kristallisierte das Keton durchwegs scheinbar hexagonal. Lösungen, die neben salzsaurem Hydroxylamin die äquivalente Menge von Natriumacetat enthielten, ließen Durchwachsungskristalle ausfallen, welche aus sechsseitigen Formen und länglichen Prismen zusammengesetzt erschienen.

I. 0·2035 *g* lieferten bei 19° und $B = 729$ *mm* 10·9 cm^3 feuchten Stickstoff.
II. 0·1009 *g* gaben 0·1709 *g* Jodsilber.
III. 0·2303 *g* gaben 0·3637 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{33}H_{32}ON_2$
	I.	II.	III.	
N	5·90	—	—	5·95
CH_3	—	10·81	10·08	12·71

Mannigfach variierte Versuche zur Darstellung des Oxims verliefen negativ, indem nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde; offenbar ist die Oximbildung durch die große Raumerfüllung der beiderseitigen Substituenten sterisch behindert.

Ähnliche Beobachtungen haben Goldschmiedt und Knöpfer[1] an dem Keton:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5.CH.CO.CH.C_6H_5 \\
\qquad\quad | \qquad\quad | \\
C_6H_5.CH \qquad HC.C_6H_5 \\
\qquad\quad | \qquad\quad | \\
\qquad\ OH \qquad HO
\end{array}
$$

Rattner[2] an:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5.CH.CO.CH.C_6H_5 \\
\qquad\quad | \qquad\quad | \\
C_6H_5.CH_2 \quad H_2C.C_6H_5
\end{array}
$$

gemacht.

Ebenso berichten Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig,[3] daß Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls keine Oxime geben.

C. p-Dimethylaminobenzalphenylaceton.

(I. 3-Phenyl-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2 oder

II. 1-Phenyl-4-*p*-dimethylaminophenylbutenon-2.)

Dieses Keton ist das Hauptreaktionsprodukt bei der Kondensation der reagierenden Stoffe. Es wurde mit seinem

---

1 Monatshefte für Chemie, *20*, 751 (1899).

2 Berl. Ber., *21*, 1317 (1888).

3 Berl. Ber., *32*, 1748 (1899).

Begleiter aus der wässerigen Chlorhydridlösung durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit Äther, worin das andere Keton (*D*) nicht leicht löslich ist, aufgenommen. Die Ätherlösung dieses Ketons erstarrte nach starker Einengung kristallinisch in einer Kältemischung. Wiederholt aus absolutem Methyl- und Äthylalkohol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 70 bis 71°.

Die Analyse, wobei mit Rücksicht auf frühere Erfahrungen von der Ausführung einer Verbrennung Abstand genommen wurde, ergab nachstehende Werte.

I. 0·2152 *g* gaben bei 21° und *B* = 752 *mm* 10·2 cm^3 feuchten Stickstoff.
II. 0·3129 *g* gaben 0·4837 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}ON$
N	5·34	5·28
CH_3	9·86	11·32

Die Konstitution dieses Körpers konnte direkt nicht bewiesen werden. Nach Analogie müßte geschlossen werden, daß bei Kondensation durch Chlorwasserstoff der Körper I

I.
$$\begin{array}{c} C_6H_5.C.CO.CH_3 \\ \| \\ (CH_3)_2NC_6H_4CH \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{r} C_6H_5.CH_2.CO.CH \\ \| \\ (CH_3)_2NC_6H_4{-}CH \end{array}$$

entstünde, indem Alkali nach den Erfahrungen von Goldschmiedt und Krczmar[1] die Kondensation am Methyl, Salzsäure dagegen am Methylen des Phenylacetons bewirkt.

Es könnte gegen Formel I geltend gemacht werden, daß das Keton beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung nicht unter Abspaltung der Methylgruppe in Form von Chloroform in die entsprechende substituierte Zimtsäure übergeht,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 659 (1901).

wie dies nach den Versuchen von Diehl und Einhorn,[1] Störmer[2] u. a. zu erwarten wäre.[3]

Die Oxydation geschah mit einer mit überschüssiger Soda versetzten Chlorkalklösung, die bei stundenlangem Kochen auf freier Flamme nach und nach im Überschusse zugesetzt wurde.

Es wurde, wenngleich auch das ganze Keton schon verschwunden war, niemals der Geruch des Chloroforms wahrgenommen, noch konnte dasselbe durch Reaktionen nachgewiesen werden. Als Endprodukt der Reaktion wurde Benzoësäure erhalten.

Übermäßige Beweiskraft darf übrigens diesem negativ verlaufenen Versuche nicht beigemessen werden, da ja bekanntlich auch Harries in einem Falle einen derartigen Oxydationsverlauf nicht konstatieren konnte.[4]

Meine Bemühungen, durch Kondensation in alkalischer Lösung ein isomeres Produkt herzustellen, blieben erfolglos.

Das Kondensationsprodukt gibt mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine kaffeebraune Lösung. In wenig verdünnter Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe. Überschuß der Säure entfärbt die Lösung. Die tieforangegelbe Eisessiglösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure vorübergehend grünlich gefärbt; Überschuß wirkt auch hier entfärbend. Der Körper ist nicht lichtempfindlich.

Die Versuche, bei der Einwirkung von Brom auf die von mir studierten vier ungesättigten Ketone kristallisierte Additionsprodukte zu erlangen, mißglückten fast durchwegs; nur bei dem in Rede stehenden Körper gelang es, aber auch hier

---

[1] Berl. Ber., *18*, 2323, 2331 (1885); — Einhorn und Grabfield, Annal., 243, 363 (1888).

[2] Berl. Ber., *35*, 3551 (1902); — D. R. P. 21162.

[3] Es sei hier anschließend erwähnt, daß ich auch aus dem analog Formel I gebauten, von Goldschmiedt und Knöpfer dargestellten Stilbylmethylketon (Monatshefte für Chemie, *18*, 439 [1897]) die α-Phenylzimtsäure unter Abspaltung von Chloroform in guter Ausbeute erhalten konnte, gemäß folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C.CO.CH_3 \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + 3NaOCl = \begin{array}{c} C_6H_5.C.COONa \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + CHCl_3 + 2NaOH$$

[4] Berl. Ber., *29*, 386 (1896).

nur bei einem einzigen der zahlreichen ausgeführten Versuche, ein kristallisiertes Bromprodukt von konstantem Schmelzpunkt und einheitlichem Aussehen zu erhalten, das aber, wie aus Nachstehendem hervorgeht, ein Zersetzungsprodukt des primär entstehenden Dibromids sein dürfte.

Die Bromierung wurde in Chloroformlösung und unter Eiskühlung ausgeführt. Die Farbe des Broms verschwindet zunächst sehr rasch, doch tritt vollständige Entfärbung der gelben Ketonlösung nach Zusatz der theoretisch erforderlichen Brommenge erst nach etwa einer halben Stunde ein. Bromwasserstoffentwicklung konnte nicht konstatiert werden.

Das Chloroform wurde nun zum größten Teile abdestilliert, der Rest im Vakuumexsikkator entfernt; es resultierte ein sehr schwach gelblich gefärbtes Öl, das, vielleicht infolge der Abspaltung von Acetylbromid, stechenden Geruch zeigte. Erhitzt man diesen öligen Rückstand in einer kleinen Retorte im Wasserstoffstrom auf 81°, den Siedepunkt des Acetylbromids, so erstarrt der Retorteninhalt nach einiger Zeit plötzlich. Die bei der Destillation übergehenden, stechend riechenden Dämpfe wurden unter Wasser aufgefangen. In diesem Wasser konnte Bromion deutlich, Essigsäure dagegen, wohl wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge, nicht nachgewiesen werden.

Der Reaktionsverlauf ist vermutlich folgender:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CBr.CO.CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2N.C_6H_5.CHBr \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5.CBr \\ \| \\ (CH_3)_2N.C_6H_4.CH \end{array} + \begin{array}{c} CO.CH_3 \\ | \\ Br \end{array}$$

d. h. es würde hienach *p*-Dimethylaminobromstilben gebildet. Dieser Vorgang entbehrt wenigstens nicht einzelner Analogiefälle.[1]

Die Substanz wird aus Äthylalkohol umkristallisiert, in hellgelben, oktaedrischen Kristallen vom Schmelzpunkte 98 bis 99° C. erhalten. Der Körper enthält Brom und ist licht-

[1] Klages und Knoevenagel, Berl. Ber., *26*, 449 (1893); — Goldschmiedt und Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *19*, 408 (1898); — Klages und Tetzner, Berl. Ber., *35*, 3970 (1902).

empfindlich. Wegen der geringen Menge konnte leider keine Analyse desselben ausgeführt werden.

Oxim. Die Darstellung des Oxims gelingt in guter Ausbeute, wenn man die absolut äthylalkoholische Lösung des Ketons mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge von Natriumacetat etwa 2 Stunden kocht.

Nach dieser Zeit scheidet sich das Oxim in weißen, langen Nadeln schon während des Kochens aus. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und der abgeschiedene Niederschlag aus verdünntem Äthylalkohol, worin das Oxim nicht leicht löslich ist, umkristallisiert. Es wird so in blendend weißen, lichtempfindlichen Nadeln, die bei 181 bis 182° schmelzen, erhalten.

0·2178 *g* gaben 0·6162 *g* Kohlensäure und 0·1394 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}ON_2$
C	77·2	77·1
H	7·1	7·1

Dieser Körper wird weder von Sodalösung noch von Ätzkalilösung aufgenommen.

Dies legt den Gedanken an die Bildung eines Isoxazolins nahe, doch konnte beim Erhitzen keine Gasentwicklung beobachtet werden, wie sie Roland Scholl[1] für diese Verbindungen als charakteristisch angibt.

Das Verhalten der Substanz gegen kochende verdünnte Salzsäure ist nicht dasjenige, welches von einem Isoxazolin zu erwarten wäre, sondern entspricht jenem eines Oxims. Fehling'sche Lösung reduziert der Körper auch nicht.

D. Di-*p*-Dimethylaminobenzalphenylaceton.

(1. 5-Di-*p*-dimethylaminophenyl-4-phenylpentenon-3.)

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5.C\;.\;CO\;.CH & \\ & \| \qquad\quad \| & \\ (CH_3)_2N.C_6H_4.CH & & HC.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Bei den zahlreichen Kondensationen von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd mit Phenylaceton, welche ausgeführt worden

[1] Berl. Ber., *30*, 1287 (1897).

sind, wurde, wie bereits oben erwähnt, bei der Ausätherung der mit wässerigem Ammoniak, unter Vermeidung großen Überschusses, versetzten Chlorhydridlösung nur zweimal ein ätherunlöslicher Körper von höherem Schmelzpunkte erhalten. Aus Amylalkohol und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, zeigte der Körper den nicht mehr sich ändernden Schmelzpunkt von $225^1/_2°$ bei schon früher beginnender Bräunung und Sinterung. In Alkohol ist er schwer, in Wasser unlöslich. Seine Kristalle zeigen, aus Amylalkohol erhalten, wetzsteinartige Formen, aus Eisessig Doppelpyramiden mit stark abgestumpften Spitzen, so daß scheinbar hexagonale Formen sich darbieten. Er ist gelb; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte hellgelb, in der Wärme braun. In wenig verdünnter Salzsäure gelb gelöst, wird er durch einen Überschuß der letzteren entfärbt. Die orangegelbe Eisessiglösung wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nach vorübergehender Grünfärbung aufgehellt.

Der Körper addiert Brom; sein Chlorhydrid ist farblos.

Die Analysen rechtfertigen die oben aufgestellte Formel.

I. 0·2029 *g* lieferten 0·6072 *g* Kohlensäure und 0·1288 *g* Wasser.
II. 0·2159 *g* gaben bei 17° und $B = 721$ *mm* 14·2 cm^3 feuchten Stickstoff.
III. 0·1728 *g* gaben bei 18° und $B = 723$ *mm* 11·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{27}H_{28}ON_2$
	I.	II.	III.	
C	81·62	—	—	81·8
H	7·05	—	—	7·1
N	—	7·23	7·25	7·08

Ein Oxim konnte nicht dargestellt werden.

Gemeinsam ist den vier neu dargestellten Verbindungen die gelbe Farbe.[1]

[1] Fr. Sachs und Lewin haben ähnliche Derivate des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds dargestellt. Ihr Dimethylaminobenzalaceton ist orangegelb, *p*-Dimethylamidobenzalacetophenon bildet prachtvolle gelbe Kristalle. (Berl. Ber., *35*, 3575 [1902]). — Siehe auch die nächste Seite.

Bei den zwei einseitig substituierten Ketonen kann als beiden gemeinsame chromophore Hauptgruppe die Kohlenstoffanordnung — C:C.CO— herausgehoben werden, die durch die auxochrome Dimethylaminogruppe verstärkt wird.

Den zwei beiderseits substituierten Ketonen liegt der gemeinsame chromophore Kern

$$\begin{array}{ccc} -\mathrm{C} & .\ \mathrm{CO}\ . & \mathrm{C}- \\ \| & & \| \\ -\mathrm{C}- & & -\mathrm{C}- \end{array}$$

zu Grunde.

Hiezu treten noch je zwei $(CH_3)_2N$-Gruppen. Zu bemerken ist, daß trotz dieser Häufung an chromophoren und auxochromen Gruppen die gelbe Farbe gegenüber den einfacheren Kondensationsprodukten keinesfalls vertieft erscheint, daß vielmehr, wenigstens bei dem Derivate des Dibenzylketons, die gelbe Färbung weniger satt erscheint, was durch die kleinere Korngröße der Kristalle nicht ausreichend erklärt werden kann.

Alle vier Ketone färben aus zirka 40prozentiger Eisessigflotte ungebeizte Wolle und mit Tonerde gebeizte Baumwolle ziemlich gleichartig (die unsymmetrischen Körper anscheinend etwas stärker) kanariengelb an; starke Mineralsäuren entfärben diese Stoffe fast augenblicklich.

Dieses Verhalten entspricht demjenigen der von Rupe und Siebel[1] beschriebenen Methinammoniumfarbstoffe, die sich vom nicht substituierten *p*-Aminobenzaldehyd ableiten, sowie nach diesen beiden Autoren auch demjenigen der Körper von Sachs und Lewin, für welch letztere übrigens Rupe und Siebel die Möglichkeit eines höheren Molekulargewichtes ins Auge fassen.

Der Stickstoff in der $N(CH_3)_2$-Gruppe befähigt alle vier Ketone, Salzsäureadditionsprodukte zu bilden, welche in diesen Fällen aus trockener Benzollösung in weißen Kristallen ausfielen.

Diese Beobachtung reiht sich an viele Beobachtungen ähnlicher Art, woraus Kauffmann und Beisswenger[2] die

[1] Zeitschr. f. Farb. Ind., *5*, 301 (1906).

[2] Berl. Ber., *36*, 561 (1903).

Regel ableiteten, daß die Salzbildung im Auxochrom derartiger basischer Körper eine Farbenaufhellung bedinge, bei Salzbildung im Chromophor hingegen die Farbe vertieft werde.

Bei den mittels Hydroxylamin erhaltenen Verbindungen wurde stets bloß schwach gelblichweiße Färbung beobachtet.

Das Hydroxylaminketon:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5.CH.CO.CH_2.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; | \\ (CH_3)_2N.C_6H_4.CH.NHOH \end{array}$$

hat das Chromophor —C:C—CO— durch Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung verloren, weshalb auch die auxochrome Dimethylaminogruppe nicht mehr zur Wirkung gelangen kann.

Das echte Oxim:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5—C—C—CH_2—C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \| \quad \| \\ (CH_3)_2N.C_6H_4—CH\ NOH \end{array}$$

besitzt wohl noch eine doppelte Kohlenstoffbindung, hat aber in der chromophoren Hauptgruppe —C:C—CO— durch die Oximbildung eine derartige Umwandlung erfahren, daß es nicht mehr als chromogen betrachtet werden kann. Das gleiche gilt von dem zweiten beschriebenen echten Oxim.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, welcher mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat und mich bei Ausführung derselben stets durch seine Hilfe und sein freundliches Interesse unterstützt hat, erlaube ich mir hiefür auf das allerherzlichste zu danken.

Über die Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn

von

Zd. H. Skraup und **R. Witt.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Schon Hüfner hat gefunden, daß im Gegensatz zum Harnstoff, der mit Knop'scher Bromlauge Stickstoff entwickelt, weder Leucin noch Glycocoll und Tyrosin von demselben Reagens angegriffen werden. Im Grazer chemischen Institut hat vor kurzem Herr H. Stuchez[1] die leichter zugänglichen Aminoverbindungen, die bei der Hydrolyse aus Eiweißstoffen entstehen, eingehender untersucht und dabei konstatiert, daß das von Hüfner beim Leucin beobachtete negative Verhalten für sie mit einer einzigen Ausnahme gilt und nur das Arginin, welches ein Harnstoff(Guanidin)derivat ist, Stickstoff entwickelt. Bei dieser Gelegenheit sei nachgetragen, daß die für das Arginin angegebene Tatsache früher schon von Schulze[2] mitgeteilt worden ist. Demgegenüber ist es von Interesse, daß Kaseïn und mit diesem verschiedene andere Proteïne, mit Knop'scher Lauge zusammengebracht, einen sehr erheblichen Teil ihres Stickstoffes als elementares Gas abscheiden.

Die Versuche, welche von Dr. A. Zwerger mit dem Hüfner'schen Azotometer[3] ausgeführt wurden, zeigten, daß,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 601 (1906).

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie.

[3] Das die Proteïnlösung enthaltende untere Gefäß faßte 7·4 cm^3, das obere 100 cm^3.

wenn 5 % Lösungen der Proteïne in Wasser oder verdünnter Natronlauge angewendet werden, diese etwa 20 % des Gesamtstickstoffes als Gas abgeben und daß nahezu dieselben Mengen auftreten, wenn die Proteïne zuvor hydrolysiert werden und nach dem Übersättigen mit Natronlauge in das Azotometer kommen.

Im Verlauf der Untersuchung hat sich herausgestellt, daß diese Zahlen nur für Konzentrations- und Temperaturverhältnisse im Azotometer gelten. Denn bei erhöhter Temperatur kann beispielsweise aus dem Kaseïn fast der ganze Stickstoff austreten.

Andrerseits hat sich aber herausgestellt, daß, wenn durch Kühlung mit Wasser die Temperatur gemäßigt wird, auch beim Arbeiten mit größeren Mengen ein Maximum der Stickstoffentwicklung auftritt, welches durch größere Mengen von Bromlauge keine Änderung mehr erleidet.

So geben 20 cm^3 einer fünfprozentigen Lösung von Kaseïn in der eben nötigen Menge von $^1/_{10}$ normalem Ätznatron mit je 10, 20, 25 und 30 cm^3 der Knop'schen Lauge 22, 44, 60 und 63 cm^3 Gas und bei größeren Mengen der Lauge war eher eine Abnahme als Zunahme des N zu beobachten.

Die weitere Untersuchung dieser Verhältnisse wurde durch die Schwierigkeit, die massenhaft vorhandenen anorganischen Verbindungen ohne große Verluste von den organischen Oxydationsprodukten zu entfernen, sehr behindert.

Es wurden bisher nur die flüchtigen und ätherlöslichen Oxydationsprodukte und die Histonbasen genauer untersucht.

Was letztere betrifft, zeigte sich, daß, was von vornherein zu erwarten war, Arginin nicht mehr vorhanden ist und weiterhin, daß Histidin und Lysin in ganz derselben Menge auftraten, wie sie für die Hydrolyse des Kaseïns selbst angegeben sind.

Die ätherlöslichen und flüchtigen Oxydationsprodukte sind bis auf eine kleine Menge Leucin, welches sich herübergeschlichen hat, stickstofffrei.

Ob Benzaldehyd vorhanden ist, war mit Sicherheit nicht festzustellen, doch ist die Anwesenheit von Aldehyden wahrscheinlich. Auch die gebromten Verbindungen, welche unter den Oxydationsprodukten aufgetreten waren, sind Gemische, die bei den disponiblen Mengen nicht zu entwirren waren.

Von nicht flüchtigen Säuren wurden Oxalsäure und Bernsteinsäure aufgefunden, deren Bildung aus Aminoverbindungen durch Oxydation in mannigfacher Weise erklärt werden kann, von flüchtigen Säuren verschiedene Fettsäuren, die ja schon von Guckelberger[1] vor nahezu fünfzig Jahren bei der Oxydation mit Chromsäure nachgewiesen worden sind. Von einigem Interesse ist es, daß unter den Fettsäuren am meisten Valeriansäure vorwaltet, die nach der Löslichkeit und Zusammensetzung des Kalksalzes sicherlich die normale ist.

Bei Bildung einer Valeriansäure aus Kaseïn durch einen Oxydationsprozeß ist selbstverständlich zunächst an das Leucin zu denken und dieses wird, wie speziell nachgewiesen wurde, durch die Einwirkung der Bromlauge tatsächlich auch großenteils zerstört. Von dem aus Eiweißstoffen entstehenden Leucin ist es nun aber seit längerer Zeit bekannt, daß es nicht, wie anfangs vermutet wurde, die normale Aminocapronsäure, sondern die Aminoisobutylessigsäure ist, und aus dieser kann sich normale Valeriansäure nicht bilden.

Man muß demnach die Entstehung der normalen Valeriansäure in anderen Atomkomplexen des Kaseïns suchen und kommt unter anderen Möglichkeiten auch die in Betracht, daß im Kaseïn neben der 2-Methyl-4-Aminopentansäure-5, dem gewöhnlichen Leucin, auch noch normales Leucin vorhanden und letzteres die Muttersubstanz der normalen Valeriansäure ist.

Wenn man in Betracht zieht, daß in den Proteïnen neben dem länger bekannten Leucin auch schon eine andere isomere Verbindung, das Isoleucin: 3-Methyl-4-Aminopentansäure-5 nachgewiesen worden ist, und überdies die großen Schwierigkeiten berücksichtigt, aus den Leucinfraktionen der Fischerschen Estermethode erheblichere Mengen des bekannteren Leucins rein darzustellen, gewinnt die geäußerte Vermutung an Wahrscheinlichkeit.

Es sind im Wiener Institut Versuche im Gange, diese Frage zu lösen.

Mit aller Bestimmtheit ließ sich nachweisen, daß durch die Einwirkung der Bromlauge ein großer Anteil der Aminosäuren,

---

[1] Liebig's Annalen, *64*, 39 (1848).

wie sie nach der Hydrolyse des Kaseïns sonst auftreten, zerstört worden ist. Die Estermethode nach Emil Fischer zeigte das ganz ausgesprochen. Es scheint diese Zerstörung besonders einige Aminosäuren betroffen zu haben. Denn während Leucin und aktives Prolin ohne Schwierigkeit nachzuweisen waren, gelang die Isolierung von Glutaminsäure von *r*-Prolin, Asparaginsäure und von Phenylalanin nicht und es konnte auch auf die Abwesenheit von Glycocoll und Alanin geschlossen werden. Von einigem präparativen Interesse ist, daß das Leucin sich im ätherlöslichen Teil der Reaktionsprodukte eingeschlichen hatte und in den Esterfraktionen der Fischer'schen Methode auch Bernsteinsäureester vorhanden war.

Einwirkung von Knop'scher Bromlauge auf Proteïne.

Untersucht wurden Kaseïn, Gelatine, käufliches Hühnereiweiß und Globulin aus Pferdeserum. Es wurde von jedem Proteïn die Wasserbestimmung ausgeführt und die abgewogene lufttrockene Substanz auf Trockensubstanz umgerechnet.

Die Proteïne wurden (zirka 5 *g* lufttrocken) entweder mit Wasser oder verdünnter Natronlauge auf 100 cm^3 Lösung gebracht und diese im Hüfner'schen Apparate geprüft.

Andere 5 *g* wurden mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Es zeigte sich, daß saure Flüssigkeiten im Hüfner'schen Apparate durch Bildung von Perbromiden störend wirken und außerdem abnorm hohe Werte liefern. Infolgedessen wurde die hydrolysierte Flüssigkeit mit Natronlauge neutralisiert und diese Lösung dann im Azotometer verwendet. Die Konzentration des Proteïns war hier dieselbe wie früher, 5 zu 100.

In allen Fällen trat die Stickstoffentwicklung fast augenblicklich ein, nach 5 Minuten war die Entwicklung großenteils beendet. Nach 30 Minuten war eine Zunahme kaum mehr zu bemerken und wurde nach dieser Zeit das Volumen abgelesen.

In den hydrolysierten Proteïnen wurde durch Destillation mit Magnesia der als Ammoniak abgespaltene Stickstoff bestimmt. In den folgenden Tabellen ist diese Stickstoffmenge als »leicht abspaltbar« angeführt.

	N durch Bromlauge erhalten, Prozente des Gesamtstickstoffs
Kaseïn mit Natronlauge gelöst:	
Sofort nach erfolgter Lösung	16
Nach zweitägigem Stehen	18
Kaseïn, hydrolysiert	20
Stickstoff, leicht abspaltbar	9
Gelatine mit Natronlauge gelöst:	
Sofort nach Lösung	13
Nach eintägigem Stehen	19
Nach fünftägigem Stehen	20
Gelatine, hydrolysiert durch 2 Stunden	16
» » » 6 »	17
» » » 8 »	17
» » » 15 »	18
Stickstoff, leicht abspaltbar	1
Hühnereiweiß:	
In Wasser gelöst	16
Eiweiß, hydrolysiert	18
Stickstoff, leicht abspaltbar	8
Globulin:	
In Natronlauge gelöst	23
Globulin, hydrolysiert	14
Stickstoff, leicht abspaltbar	6

Die hier angegebenen Zahlen für leicht abspaltbaren Stickstoff stimmen mit den Zahlen des Cohnheim'schen Werkes bei Kaseïn und Eiweiß vollkommen, bei Gelatine annähernd, bei Globulin aber nicht überein (nach Cohnheim berechnet sich für Globulin 11 %). Die außerordentlich auffallende Tatsache, daß Globulin nach der Hydrolyse weniger *N* entwickelt als vor derselben, wurde bei wiederholten Versuchen immer wieder konstatiert. Wir haben Versuchsfehler nicht gefunden und teilen den Befund ohne weitere Diskussion mit.

Die Zahlen, die bei ein und demselben Proteïn gefunden wurden, je nachdem es mit Salzsäure hydrolysiert oder in Natronlauge gelöst war, weichen sehr wenig ab. Auch die

verschiedenen Proteïne zeigen wenig Abweichungen bei dem durch Bromlauge frei werdenden Stickstoff.

Solche treten aber hervor, wenn man von dessen Menge die Stickstoffmenge in Abzug bringt, welche schon bei der Hydrolyse als Ammoniak austritt.

Die Differenzen sind dann für

Kaseïn	11
Gelatine	18
Eiweiß	10
Globulin	17

Versuche mit Kaseïn.

Die Knop'sche Bromlauge (100 *g* NaOH, 250 *g* H_2O und 75 *g* Br) enthält überschüssiges Ätznatron. Es wurde versucht, diesen Überschuß zu vermeiden und weiterhin, ob auch verdünntere Bromlauge angewendet werden kann. Hiedurch hätte die massenhafte Bildung anorganischer Salze vermindert werden können. Es zeigte sich, daß Bromlauge, die im Liter 30 *g* NaOH und 50 *g* Br enthält, überhaupt nicht mehr einwirkt, daß aber die Stickstoffentwicklung unverändert vor sich geht, wenn bei der Knop'schen Bromlauge der Überschuß von Natronlauge vermieden wird.

Derartige vergleichende Versuche ergaben weiter, daß zur Abspaltung von Stickstoff eine viel größere Menge von Bromlauge notwendig ist, als sich theoretisch berechnen würde und deshalb noch weitere Oxydationen anzunehmen sind.

Jodometrisch wurde festgestellt, daß bei Zimmertemperatur etwa dreimal soviel Hypobromid verschwindet als zur Oxydation des elementar abgeschiedenen Stickstoffs notwendig ist. Endlich ergab sich, daß bei sonst gleichen Verhältnissen mit steigender Temperatur viel mehr Stickstoff entwickelt wird als bei niedriger.

Aus präparativen Gründen wurde auch versucht, zur Knop'schen Bromlauge anstatt Ätznatron Ätzkali zu verwenden. Auch bei sehr guter Kühlung fielen (aus 53 *g* KOH, 250 *g* H_2O und 72 *g* Br) sofort sehr beträchtliche Mengen (15 *g*) Kaliumbromat aus. Bei Anwendung von Kaliumhydroxyd ist die Lauge, vermutlich infolge der geringen Löslichkeit von

Kaliumbromat, viel unbeständiger als bei Anwendung von Ätznatron. Diese kalihaltige Lauge gab auch unter sonst gleichen Umständen weniger Stickstoff.

Endlich zeigte sich übereinstimmend, daß beim Arbeiten in etwas größerem Maßstabe die Stickstoffentwicklung, die augenblicklich beginnt, nach einiger Zeit sich abschwächt und dann wieder stärker einsetzt, um ungefähr nach derselben Zeit ganz aufzuhören.

Bei kleineren Kaseïnmengen tritt das erste Stadium nach etwa 5 Minuten, das Ende der Gasentwicklung nach etwa 15 Minuten ein, bei größeren verdoppeln sich die Zeiten. Die Flüssigkeiten bräunen sich im Verlauf der Oxydation, zum Schlusse werden sie wieder viel heller und haben einen an Benzaldehyd erinnernden Geruch.

Bei den Versuchen in größerem Maßstab wurde unter anfänglicher Kühlung mit Eis langsam gemischt und dann eine halbe Stunde stehen gelassen. Die Temperatur war dann auf höchstens 40° gestiegen. Die Bromlauge wurde stets unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bereitet.

80 *g* entfettetes Kaseïn (I) wurde in vier Portionen zu 20 *g* in je 200 cm^3 $^n/_{10}$ NaOH und 200 cm^3 H_2O gelöst.

600 *g* Brom in vier Portionen zu je 150 *g* unter Kühlung mit Kältegemisch zu je 90 *g* NaOH, in 500 cm^3 H_2O gelöst (II).

Unter guter Kühlung wurden je ein Anteil von II in einen Anteil I langsam eingetragen; nach einer halben Stunde war die Stickstoffentwicklung beendet.

Darauf wurde schwefelige Säure eingeleitet, bis alles Hypobromid reduziert war; dabei entwich etwas CO_2 und es schieden sich grobe Flocken im Gewicht von 9 *g* aus (unverändertes Kaseïn?).

Die filtrierten Flüssigkeiten wurden 14 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen, abdestilliert, gaben 32 *g* braunen öligen Rückstand, der nicht kristallisierte und einen scharfen Geruch nach Fettsäuren hatte.

Der Rückstand der Ätherauszüge wurde mit H_2O-Dampf destilliert, bis 2 cm^3 Destillat durch einen Tropfen Kalkwasser alkalisch wurden. Dabei ging anfangs ein nach Benzaldehyd riechendes Öl über. Die ganze Flüssigkeit samt dem Öl wurde

mit Kalkmilch genau neutralisiert und das Öl nochmal mit H_2O-Dampf übergetrieben.

Der Rückstand im Kolben wurde von einer Trübung abfiltriert und konzentriert. Er enthielt reichliche Mengen von Bromcalcium, welches den beim weiteren Einengen auskristallisierenden Kalksalzen hartnäckig anhaftet. Er wurde durch Zusatz der vorher ermittelten Mengen von Silbercarbonat beseitigt.

Das auf 60 cm^3 konzentrierte Filtrat wurde durch stufenweisen Zusatz von Silbernitratlösung (dreimal je 1 *g*) in der Kälte ausgefällt. Ein viertes Silbersalz schied sich beim Konzentrieren im Vakuum und ein fünftes bei nochmaligem Zusatz von Silbernitrat aus. Die erhaltenen Silbersalze waren frisch gefällt weiß, kaum kristallinisch und schwärzten sich am Lichte bald. Die Waschwässer kamen selbstverständlich nicht zum Filtrat.

Silbersalz I (am schwersten löslich) 0·9 *g*.

0·2220 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·2330 *g* CO_2, 0·0580 *g* H_2O und 0·1159 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$	Gefunden
C	28·71	28·62
H	4·30	2·90
Ag	51·68	52·21

Silbersalz II 0·95 *g*.

0·0990 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·0514 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Ag	51·91

Silbersalz III 1·05 *g*.

0·0890 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·0474 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$	Gefunden
Ag	51·68	55·40	53·23

Es liegt demnach der Hauptmenge nach das Silbersalz der Valeriansäure vor.

Silbersalz V (in Wasser merklich leichter löslich) 1·2 *g*.

0·3973 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·2368 *g* Ag, 0·2910 *g* CO_2 und 0·0871 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$	Gefunden
C	19·89	19·97
H	2·76	2·43
Ag	59·98	59·60

Die Zahlen stimmen für propionsaures Silber.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil der ätherlöslichen Säuren hatte nach der Destillation eine schwarze harzige Masse abgeschieden und reagierte stark sauer.

Er wurde mit Äther oftmals ausgeschüttelt, wobei sich auch die harzige Masse löste.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 8·6 *g* eines braunen Öles. Dieses enthielt eine ziemlich große Menge eines in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen öligen Körpers. Durch systematisches Fällen aus alkoholischer Lösung mit Wasser wurde er entfernt. Die wässerigen Lösungen eingedampft, kristallisierten dann vollständig. Die Kristalle wurden auf Ton von der Mutterlauge befreit, dann einige Male aus Wasser umkristallisiert, bis der Fp. bei 187° blieb. Sie bildeten schöne, weiße, prismatische Nadeln; die Analysen zeigten, daß Bernsteinsäure vorlag. Die erste Rohkristallisation betrug 2·9 *g*, die ganz reine Substanz 1·05 *g*.

0·1258 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·1877 *g* CO_2 und 0·0575 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_6O_4$	Gefunden
C	40·68	40·82
H	5·09	5·09

Der ölige, in Wasser schwerlösliche Körper reagierte sauer. Er wurde in verdünnt alkoholischer Lösung mit Kalk

neutralisiert. Dabei fiel etwas schwerlösliches Salz aus (1·3 *g*), das von noch vorhandener Bernsteinsäure herrühren dürfte; das Filtrat davon gab aber selbst bei starkem Eindampfen keine Kristallisation. Nach Beseitigung von Brom mit Silbercarbonat wurde in sehr konzentrierter Lösung zweimal mit je 0·5 *g* Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Die beiden so erhaltenen Fällungen bilden weiße, käsige, amorphe Massen, die lichtempfindlich sind und mit viel kaltem Wasser gut gewaschen wurden. Die Analysen stimmen merkwürdigerweise für Leucinsilber, welches wir nicht beschrieben fanden.

Silbersalz I 0·9 *g*. Silbersalz II 0·35 *g*.

I. 0·2107 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·0970 *g* Ag, 0·2304 *g* CO_2 und 0·0576 *g* H_2O.
0·2362 *g* Substanz gab 13·0 *cm*³ N bei 20° und 735 *mm*.
II. 0·2501 *g* Substanz gab 0·1148 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{12}NO_2Ag$	Gefunden I	Gefunden II
C	30·25	29·82	—
H	5·04	3·04	—
N	5·88	6·10	—
Ag	45·38	46·03	45·90

Die wässerige Lösung der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren, aus der mit Äther bereits Bernsteinsäure und der in Wasser unlösliche ölige Körper entfernt war, schied, mit Kalkmilch heiß neutralisiert, eine geringe Menge eines unlöslichen Kalksalzes ab, nach dem Erkalten fielen schöne lange, prismatische Kristalle ab, die in heißem Wasser sehr schwierig löslich sind (trocken 2·4 *g*) und beim Umkristallisieren immer schwerer löslich wurden. Die Ca- und C-Werte liegen zwischen den für oxalsauren und bernsteinsauren Kalk berechneten. Zur Trennung wurde 1·5 *g* des Gemenges mit zehnprozentiger Essigsäure erwärmt, das Ungelöste in der gerade nötigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, von einer geringen Trübung filtriert und vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert; der sodann erhaltene kristallinische Niederschlag wog 0·6 *g*.

0·2659 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 190° 0·0316 *g* H_2O, die wasserfreie Substanz gab dann 0·2431 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_2O_4Ca+H_2O$	Gefunden
Ca	22·22	21·49
H_2O..........	12·32	11·83

Der in Essigsäure gelöste bernsteinsaure Kalk wurde zur Entfernung dieser zur Trockne verdampft, der Rückstand (0·9 *g*) aus viel Wasser einmal umkristallisiert und gab dann Zahlen, welche für bernsteinsauren Kalk mit 3 Mol Wasser stimmen.

I. 0·1462 *g* Substanz, bei 190° getrocknet, gab 0·1265 *g* $CaSO_4$.

II. 0·2017 *g* lufttrockene Substanz verlor bei 190° 0·0512 *g* H_2O, die wasserfreie Substanz gab dann, mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumbichromat verbrannt, 0·1688 *g* CO_2 und 0·0400 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_4Ca+3H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	30·77	—	30·58
H	2·56	—	2·95
Ca	25·64	25·45	—
H_2O	25·75	—	25·38

Die mit Äther behufs Entfernung der Fettsäuren ausgeschüttelte Reaktionsflüssigkeit wurde eingedampft, bis ein dicker Kristallbrei ausfiel, dann so viel Schwefelsäure zugefügt, als sich zur Verwandlung des gesamten Natriums in Sulfat berechnet, wobei Bromwasserstoff in Strömen entwich, das Natriumsulfat in üblicher Weise, schließlich durch Alkohol möglichst vollständig abgeschieden und die nach dem Abdestillieren des Alkohols erhaltenen organischen Substanzen durch zwölfstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler hydrolysiert. Nach 6 Stunden war die Biuretreaktion verschwunden.

Es wurde die Salzsäure durch Eindampfen entfernt, der Sirup in Wasser gelöst (100 cm^3), dann mit 50prozentiger Phosphorwolframsäure in der Kälte vollständig ausgefällt. Der

mit Schwefelsäure chlorfrei gewaschene Niederschlag (trocken 65 *g*) wurde dann nach Kossel-Kutscher auf Histonbasen geprüft. Weder nach dem gewöhnlichen Gang noch nach einigen Modifikationen konnte Arginin isoliert werden.

An Histidindichlorid (kristallisiert) wurde 0·21 *g*, an reinem Lysinpikrat 0·39 *g* erhalten. Letzteres wurde analysiert.

I. 0·2790 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·3940 *g* CO_2 und 0·1173 *g* H_2O.

II. 0·1718 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 29·8 *cm*³ N bei 25° und 734 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{17}N_5O_9$	Gefunden I	Gefunden II
C	38·40	38·51	—
H	4·53	4·67	—
N	18·66	—	18·80

Im konzentrierten Filtrat des Phosphorwolframates wurde noch eine Fällung mit Phosphorwolframsäure erhalten. Dieses (trocken 31 *g*) lieferte zersetzt einen Sirup, aus welchem Leucin in Form des charakteristischen schwerlöslichen Kupfersalzes isoliert werden konnte.

Endlich wurde im Filtrate dieses zweiten Phosphorwolframates, nachdem die Phosphorwolframsäure entfernt war, neben wenig Chlornatrium noch 0·4 *g* Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 187° nachgewiesen.

Die Valeriansäure.

Um die durch Bromlauge abgespaltenen flüchtigen Säuren, insbesondere die Valeriansäure, näher zu untersuchen, wurde eine größere Menge (160 *g*) entfettetes Kaseïn in der schon beschriebenen Art verarbeitet.

Die Kalksalze aus den Wasserdampfdestillaten wurden mit frisch gefälltem Silbercarbonat entbromt und dann eingedampft. Hiebei schied sich immer an der Oberfläche eine zähe Haut ab, die, wenn dann erkalten gelassen wurde, sich wieder löste, während dann allmählich reichliche Kristallisation eintrat. Die erste etwas gelblich gefärbte Rohkristallisation

(7·4 *g*) zeigte schön ausgebildete, lange, abgeschrägte Prismen und wurde so lange aus Wasser umkristallisiert, bis der Kalkgehalt konstant war; die Kristallform blieb dieselbe, doch bildete sich bei den reineren Präparaten beim Einengen der Lösungen nicht mehr die zähe Haut an der Oberfläche.

Das erhaltene reine Kalksalz (3·8 *g*) gab Ca-Werte für valeriansauren Kalk, eine Löslichkeitsbestimmung zeigte, daß *n*-Valeriansäure vorliegt.

I. 0·1682 *g* lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0·1120 *g* H_2O.
II. 0·1571 *g* wasserfreie Substanz gab 0·0887 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca + H_2O$	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	6·92	—	7·13	—
Ca	—	16·53	—	16·54

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 2·2 *g* Substanz mit zur Lösung unzureichender Menge Wasser im Thermostaten bei 30° eine Stunde lang geschüttelt, rasch in ein gewogenes Wägeglas filtriert, die Lösung gewogen, eingedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4·3362 *g* Lösung gab Rückstand 0·3953 *g*.

In 100 Teilen Wasser lösen sich bei 30°:

Nach Ad. Lieben[1] normal valeriansaurer Kalk	Gefunden
8·3	10·03

Die Löslichkeit der Kalksalze der zwei isomeren Säuren beträgt ebenfalls nach Ad. Lieben 35·0, beziehungsweise 20·6 Teile in 100 Teilen Wasser bei 30°. Sie enthalten auch mehr als 1 Mol Kristallwasser.

Die Mutterlaugen des valeriansauren Kalkes lieferten zunächst zwei aufeinander folgende Kristallisationen *a)* 4·5 *g*, *b)* 4·8 *g*, die dieselbe Kristallform wie die früheren zeigten, also

[1] Monatshefte für Chemie, *15*, 404 ff. (1894).

bereits in Wasser viel leichter löslich waren. Zur Analyse wurden beide aus Wasser nochmals umkristallisiert und gaben Werte, welche zwischen den für propion- und buttersaurem Kalk berechneten liegen. Kristallwasser konnte nicht bestimmt werden, da die Salze sehr rasch verwitterten.

a) 0·1914 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·1239 *g* $CaSO_4$.
b) 0·1460 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·1020 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4Ca$	Berechnet für $C_6H_{10}O_4Ca$	Gefunden	
			a	*b*
Ca	18·69	21·51	19·04	20·55

Die letzten Mutterlaugen, die schwer kristallisierten, wurden mit Silbernitrat gefällt. Fällung weiß, lichtempfindlich (1·1 *g*).

0·1507 *g* trockene Substanz gab 0·0872 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$	Gefunden
Ag	55·40	59·98	57·86

Die Mutterlauge dieses Silbersalzes, im Vakuum stark konzentriert, schied neben Salz metallisches Silber ab. Es wurde deshalb zweimal mit viel Wasser ausgekocht, heiß filtriert und die Filtrate im Vakuum eingedunstet. Schließlich fielen in beiden Anteilen undeutlich kristallinische, grau gefärbte Silbersalze aus (I 0·4 *g*, II 0·15 *g*).

I. 0·0994 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·0627 *g* Ag.
II. 0·1491 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·0935 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden	
			I	II
Ag	59·98	64·68	63·08	62·71

Die Zahlen nähern sich bereits dem essigsauren Silber.

Aminosäuren.

Hauptsächlich um mit Hilfe der Estermethode festzustellen, inwieweit Bromlauge die Aminosäuren verändert, wurden nochmals 500 *g*, und zwar nicht entfettetes Kaseïn verarbeitet.

Nach der Extraktion mit Äther wurde, wie schon beschrieben, das Natrium als Sulfat abgeschieden, und das in absolutem Alkohol Lösliche zusammen mit dem entsprechenden Anteil aus den 160 *g* entfetteten Kaseïns mit Salzsäure hydrolysiert, die Lösung auf ein Drittel Volum eingedampft, mit Salzsäuregas unter Kühlung gesättigt, mit einem Kriställchen salzsaurer Glutaminsäure geimpft und 4 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich nicht eine Spur von Glutaminsäure abgeschieden.

Die salzsaure Lösung wurde nach E. Fischer auf Ester verarbeitet.

Die fraktionierte Destillation der Ester zeigte, daß um ungefähr die Hälfte weniger Aminosäuren vorhanden sind, als sie E. Fischer[1] aus Kaseïn erhalten hat.

Die Zahlen von Fischer sind des Vergleiches halber auf 660 *g* Kaseïn umgerechnet.

				E. Fischer[1] aus Kaseïn
Fraktion I	40 bis 55°	bei 20 bis 15 *mm*	.... 16 *g*	9·2 *g*
» II	55 » 65°	» 15 » 12 »	.... 5 »	9·2 »
» III	65 » 80°	» 12 »	.... 6 »	16·0 »
» IV	80 » 85°	» 12 »	.... 36 »	115·6 »
» V	85 » 110°	» 12 »	.... 3 »	12·0 »
» VI	110 » 120°	» 12 »	.... 2 »	26·0 »
» VII	120 » 130°	» 13 »	.... 4 »	18·5 »
		Zusammen	.... 72 *g*	206·0 *g*

Besonders auffallend ist die geringere Menge der höher siedenden Fraktionen.

Fraktion I, 40 bis 55°. Sie bestand noch zum größten Teile aus Alkohol und Äther. Nach dem Verseifen und Eindampfen kristallisierte wenig einer Säure vom Fp. 289° in

[1] E. Fischer, Zeitschrift für physiol. Chemie, *33*, 151.

schönen glänzenden Plättchen. Sie wurden aus H_2O noch einmal umkristallisiert, der Schmelzpunkt blieb derselbe. Die Analyse zeigte, daß unreines Leucin vorliegt. Ausbeute 0·14 *g*.

0·0470 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·0930 *g* CO_2 und 0·0430 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{13}O_2N$	Gefunden
C	54·96	53·96
H	9·92	10·16

Die Mutterlauge wurde zur Trennung des noch vorhandenen Leucins vom Alanin in Kupfersalze verwandelt; leicht lösliche Kupfersalze waren nur in Spuren vorhanden.

Es ist deshalb sehr fraglich, ob Glycocoll und Alanin vorhanden sind.

Fraktion II, 55 bis 65°. Fraktion III, 65 bis 80°. Nach dem Verseifen lieferten beide beim Einengen Leucinkristallisationen, die für sich aus Wasser mehrmals umkristallisiert, schließlich den konstanten Schmelzpunkt 289° zeigten. Aus Fraktion II erhielt ich 1·65 *g*, aus Fraktion III 1·82 *g*. Beide gaben das charakteristische schwerlösliche Cu-Salz.

Fraktion IV, 80 bis 85°. Sie enthielt der Hauptmenge nach Leucin, vom Präparate mit dem Schmelzpunkt 289°, 3·65 *g*.

0·1888 *g* bei 105° getrocknete Substanz gab 0·3818 *g* CO_2 und 0·1700 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{13}O_2N$	Gefunden
C	54·96	55·15
H	9·92	10·00

Die Mutterlaugen der Fraktionen II, III und IV wurden vereinigt, im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Ungelöst blieben 8·9 *g*. Ob diese Aminovaleriansäure enthalten, wurde nicht untersucht.

Der in Alkohol lösliche Anteil wurde dann in Kupfersalze verwandelt, die tiefblaue Lösung im Vakuum zur Trockene gebracht und endlich der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht.

Das ungelöst gebliebene Kupfersalz (1·3 *g*) hatte grüne Farbe, war auch in Wasser fast unlöslich. Die Analysen zeigten, daß bernsteinsaures Kupfer vorliegt, ein Teil wurde auch mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt 187°. *r*-Prolinkupfer wurde keines gefunden.

I. 0·2174 *g* lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0·0371 *g* H_2O; 0·1803 *g* trockene Substanz gab 0·0801 *g* CuO.

II. 0·2576 *g* lufttrockene Substanz verlor bei 105° 0·0426 *g* H_2O; 0·2150 *g* trockene Substanz gab 0·0960 *g* CuO, 0·2077 *g* CO_2 und 0·0462 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_4H_4O_4Cu$	Gefunden I.	Gefunden II.
2 Mol H_2O...	15·65	17·07	16·53
C	26·21	—	26·35
H	2·23	—	2·38
Cu	35·20	35·43	35·60

Die tiefblaue alkoholische Kupfersalzlösung wurde nach der Vorschrift E. Fischer's auf das Phenylcyanatderivat des Prolins verarbeitet. Als Nebenprodukt entstand dabei viel Diphenylharnstoff, beziehungsweise dessen Anhydrid. Das Phenylcyanatderivat selbst war merkwürdigerweise nur schwierig zur Kristallisation zu bringen; es fiel immer ölig oder harzig aus, erst nach sehr starkem Eindampfen und langem Stehen im Eisschrank trat Kristallisation ein. Der Schmelzpunkt blieb konstant viel zu niedrig, d. i. 60 bis 61°, statt 143°. Ausbeute 1·1 *g*.

Die Analyse gab aber die für die Prolinverbindung berechneten Werte.

I. 0·1485 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 0·3618 *g* CO_2 und 0·0826 *g* H_2O.

II. 0·1956 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab 22·6 cm^3 N bei 25° und 735 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	66·67	66·45	—
H	5·57	6·18	—
N	12·96	—	12·60

Fraktion V, 85 bis 110°. Fraktion VI, 110 bis 120°. Fraktion VII, 120 bis 130°. Alle drei Fraktionen wurden vereinigt untersucht, dabei konnte aber, trotzdem das Gesamtgewicht 9 *g* an Ester betrug, nicht die geringste Menge, weder von Phenylalanin, noch von salzsaurer Glutaminsäure und Asparaginsäure gefunden werden.[1] Auch konnte nicht festgestellt werden, welche Bestandteile sonst in diesen 9 *g* Ester enthalten waren.

Die bei der Abscheidung der Ester im Kaliumcarbonatbrei zurückbleibende organische Substanz wurde nochmals, wie schon beschrieben, auf Histonbasen untersucht und hiezu der fünfte Teil, entsprechend 132 *g* Kaseïn, verwendet.

Von Arginin wurde wiederum nicht die Spur gefunden, an reinem Lysinpikrat 14·1 *g*, an Histidindichlorid 3·5 *g*.

Durch Umrechnung auf 100 Teile findet man für freies Histidin und Lysin ganz dieselben Werte, die für Kaseïn E. Hart[2] angibt:

In 100 Teilen:

	E. Hart	Gefunden
Lysin	5·8	5·5
Histidin	2·6	2·4

Es wurde schon einige Male erwähnt, daß den in Äther löslichen Säuren ein in Wasser nicht lösliches, nach Benzaldehyd riechendes Öl beigemischt ist. Um dieses zu isolieren, wurden die Ätherextrakte aus den 500 *g* Kaseïn zunächst so lange mit Wasserdampf destilliert, bis es sich nicht mehr vermehrte, und nach Wechseln der Vorlage dann weiter, so lange das Destillat noch sauer reagierte. Das erste Destillat wurde sofort mit Kalkmilch neutralisiert und das Öl neuerdings mit Wasserdampf übergetrieben.

---

[1] Dabei wurde die von E. Fischer in »Anleitung zum präparativen Arbeiten«, 7. Auflage, bei der Hydrolyse des Leims beschriebene Trennungsmethode dieser drei Säuren angewendet.

[2] E. Hart, Zeitschrift für physiol. Chemie, *33*, 347 (1901).

Das Öl.

Es wurde in Äther aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, dann im CO_2-Strom der Äther bei möglichst niederer Temperatur abdestilliert und darauf der Rückstand über freier Flamme destilliert. Die Destillate wurden in mit CO_2 gefüllten Vorlagen aufgefangen.

Zunächst geht noch viel Äther über, dann steigt die Temperatur rasch bis auf 130°, bleibt dann ziemlich konstant und der Hauptteil geht bis 140° über; über 140° steigt die Temperatur sehr rasch, es tritt deutliche Zersetzung ein, das Destillat ist stark dunkel gefärbt und besitzt einen stechenden Geruch nach Bromwasserstoff, im Fraktionierkölbchen bleibt eine schwarze kohlige Masse zurück.

Fraktion I, 30 bis 130°, 5·6 *g*. Fraktion II, 130 bis 140°, 13·0 *g*. Fraktion III über 140°, 3·1 *g*. Die ersten beiden Fraktionen wurden noch einmal einer fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst destilliert noch viel Äther, darauf steigt die Temperatur wieder plötzlich bis 120°, nimmt dann langsam bis 147° zu, dann tritt wieder deutliche Zersetzung unter starker Bromwasserstoffabgabe ein.

Das zwischen 120 und 147° Übergehende wurde in vier getrennten Anteilen aufgefangen.

Auf diese Art ergaben sich folgende Fraktionen:

Bis 65°, 1·2 *g*, enthält noch Äther,
65 bis 120°, 0·4 *g*,
120 bis 131°, 2·7 *g*,
131 bis 136°, 3·0 *g*,
136 bis 140°, 2·7 *g*,
endlich 140 bis 147°, 3·4 *g*.

Die höchstsiedende Fraktion gibt mit Silbernitrat allein schon gelbes Bromsilber und ist schwach braun gefärbt, die übrigen Fraktionen sind farblos und geben erst nach Zusatz von starker Salpetersäure einen gelblichen Niederschlag mit Silberlösung.

Alle besitzen einen deutlichen Geruch nach bitteren Mandeln und reduzieren ammoniakalische Silberlösung beim

Erwärmen. Mit Phenylhydrazin tritt keine Reaktion ein. Eine geringe Menge Stickstoff ist in allen Fraktionen enthalten. Von Fraktionen 120 bis 131° und 136 bis 140° wurden Brombestimmungen nach Carius im Bombenrohr ausgeführt. Die gefundenen Bromwerte sind untereinander sehr verschieden und auffallend hoch.

0·1525 *g* von Fraktion 120—131 gaben 0·1724 *g* AgBr.
0·1657 *g* von Fraktion 136—140 gaben 0·2643 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Fraktion 120—131	Fraktion 136—140
Br..........	48·11	67·87

Eine weitere Untersuchung wurde nicht ausgeführt.

Die Kalksalze der mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren und 500 *g* Kaseïn gaben als erste Kristallisation 31·2 *g*. Der schwerstlösliche Anteil wurde daraus durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gewonnen, das so lange fortgesetzt wurde, bis der Ca-Gehalt konstant blieb (4·6 *g*).

0·0929 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 105° 0·0065 *g* H_2O und gaben dann 0·0487 *g* $CaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca + H_2O$	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4Ca$	Gefunden
H_2O	6·92	—	6·99
Ca	—	16·53	16·58

10·2275 *g* bei 30° im Thermostaten dargestellte Lösung lieferten bei 105° 0·8445 *g* Trockenrückstand.

In 100 Teilen lösen sich an wasserfreiem Salz:

Nach Ad. Lieben[1]	Gefunden
8·2	9·00

In dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteil wurde auch dieses Mal neben Bernsteinsäure nichts Charakteristisches isoliert. Eine ausgedehnte Fraktionierung der Silber- und Bleisalze führte stets zu amorphen Substanzen.

[1] L. c.

Über Desamidoglobulin

von

H. Lampel.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1907.)

Die Ergebnisse der Untersuchungen über Desamidokaseïn[1] und Desamidoglutin[2] haben das Interesse hauptsächlich auf das Verhalten der Hexonbasen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Eiweißkörper gelenkt. Diese Einwirkung besteht bei beiden erwähnten Stoffen übereinstimmend darin, daß das Lysin vollständig zerstört wird, während Arginin und Histidin wenigstens zum Teil erhalten bleiben. Die einfachste Erklärung findet diese geringe Widerstandsfähigkeit des Lysins in der Annahme, daß wenigstens eine seiner Amidogruppen frei ist und deshalb von salpetriger Säure angegriffen werden kann, daß also wirklich eine Desamidierung eintritt. Der Umstand, daß der Lysinrest in zwei so verschieden gearteten Eiweißkörpern, wie Kaseïn und Glutin, die als typische Vertreter der Hemigruppe einerseits, der Antigruppe andrerseits so weit voneinander abstehen, doch in gleicher Weise reagiert, ließ die Vermutung entstehen, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft der Proteïde handle und daß dementsprechend auch die Schlüsse verallgemeinert werden müßten, die hinsichtlich der Bindung der Amidogruppen im Lysin gezogen wurden. Die Untersuchung eines Globulins aus Pferdeblut, über die in dieser Mitteilung berichtet werden soll, gibt eine Bestätigung dieser Ansicht.

---

[1] Skraup und Hoernes, Monatshefte für Chemie, *27*, 631.

[2] Skraup, ebenda, *27*, 653.

Wird Globulin unter Umständen, die eine weitgehende Hydrolyse ausschließen, mit salpetriger Säure behandelt, so geht es zu ungefähr drei Viertel seines Gewichts in eine dem Desamidokaseïn auch äußerlich recht ähnliche Verbindung über. Dieselbe stellt ein bräunliches, leichtes Pulver vor, welches in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich ist und selbst in stark verdünnten Alkalien, ohne sich zu lösen, unter intensiver, beim Neutralisieren wieder verschwindender Rotfärbung aufquillt. Von den gewöhnlichen Eiweißreaktionen ist nur die Schwefelbleireaktion deutlich, die Biuret- und die Millon'sche Reaktion ganz unsicher, da eine etwa eintretende Färbung durch die starke eigene Farbe verdeckt wird. Nitrosoreaktion wurde, wie bei den andern bisher untersuchten desamidierten Proteïden, auch hier nicht gefunden. In der prozentischen Zusammensetzung weicht der Körper nur wenig vom Globulin ab, wie ein Vergleich mit den für das Globulin in Cohnheim's »Eiweißkörper« angeführten Zahlen ergibt. Der Schwefel- und Wasserstoffgehalt zeigt keine wesentliche Änderung, dagegen ist bei Kohlenstoff und Stickstoff eine die Fehlergrenzen überschreitende Abnahme bemerkbar.

Das Desamidoglobulin wurde nach dem Verfahren von Kossel und Kutscher[1] quantitativ auf Hexonbasen untersucht. Aus dem Phosphorwolframate, das sonst das Lysin enthält, ließ sich dieses in keiner Weise gewinnen, überhaupt konnte keine kristallisierte Substanz daraus abgeschieden werden. Dagegen wurde Arginin in unveränderter, Histidin in etwas geringerer Menge gefunden als im Globulin, von dem, da keine Angaben vorlagen, zum Vergleich ebenfalls eine quantitative Hexonbasenbestimmung gemacht wurde. Ob diese Differenz beim Histidin der Einwirkung der salpetrigen Säure zuzuschreiben ist oder nicht, muß dahingestellt bleiben. Auffallend ist der unveränderte Gehalt an Arginin, da beim Desamidokaseïn eine sehr erhebliche Abnahme beobachtet wurde. Vielleicht besteht hier eine Beziehung zu der Tatsache, daß das Globulin im Gegensatz zum Kaseïn zu den schwer angreifbaren Eiweißkörpern gehört.

---

[1] A. Kossel und F. Kutscher, Zeitschrift f. physiol. Chemie, *31*, 165, (1900) u. *38*, 39 (1903).

Experimenteller Teil.

Bestimmung der Hexonbasen im Globulin.

50 *g* lufttrockenes Globulin, welches beim Trocknen im Vakuum bei 120° 9·8% Feuchtigkeit und beim Extrahieren mit Äther im Soxhletapparat 0·5% Fett abgab, wurden nach Kossel und Kutscher mit Schwefelsäure ohne Salzzusatz hydrolysiert und weiter verarbeitet. Die das Arginin enthaltende Flüssigkeit wurde mit $^1/_5$ normaler HNO_3 mit Lackmus als Indikator titriert und dann in gewogener Kristallisierschale zum Sirup eingedampft, der nach kurzer Zeit kristallisierte. Der Rückstand wurde im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, gewogen und als neutrales Argininnitrat in Rechnung gebracht. Das durch Quecksilbersulfat gereinigte Histidin wurde als Dichlorid nach dem Trocknen im Vakuum gewogen. Das rohe Lysinpikrat wurde einmal aus Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet. Es explodierte bei raschem Erhitzen im Kapillarrohre bei 254°.

I. Arginin:

a) Zur Titration wurden verbraucht 31·5 *cm*³ $^1/_5$ normaler HNO_3 (F. = 0·987), entsprechend... 1·083 *g* Arginin
dazu Korrektur infolge Löslichkeit der Arginin-Ag-Verbindung für 4 *l* .... 0·144 » »

Zusammen.... 1·227 *g* Arginin.

b) Durch Wägung wurde gefunden 1·650 *g* Argininnitrat .... 1·167 *g* Arginin
Korrektur .... 0·144 » »

Zusammen.... 1·311 *g* Arginin.

II. Histidin:

Gewogen wurden 2·266 *g* Histidindichlorid entsprechend .... 1·542 *g* Histidin.

III. Lysin:

Gewogen wurden.................. .. 4·461 *g* Lysinpikrat
Korrektur für 75 *cm*³ wässeriger Lösung. 0·405 » »

Zusammen.... 4·866 *g* Lysinpikrat

entsprechend .... 1·896 *g* Lysin.

Die nachstehenden Prozentzahlen beziehen sich auf getrocknetes Globulin.

In 100 Teilen Globulin:

Arginin	2·7 / 2·9	im Mittel 2·8
Histidin		3·4
Lysin		4·2

Eine Probe des Lysinpikrates wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und eine N-Bestimmung gemacht.

0·1096 *g* gaben 17·8 cm^3 trockenen N bei 18·5° und 739 *mm*.

In 100 Gewichtsteilen:

	Berechnet	Gefunden
N	18·70	18·49

Desamidierung des Globulins.

Um das in verdünnten Salzlösungen durch langes Aufbewahren bereits gänzlich unlöslich gewordene Globulin in eine zur Desamidierung geeignete Form zu bringen, wurde die auch beim Kaseïn mit Erfolg durchgeführte Behandlung mit Wasser und Eisessig benützt. Durch Vorversuche wurde das geeignetste Verhältnis ausfindig gemacht, welches gestattete, bei Anwendung von möglichst wenig Säure eine möglichst konzentrierte Lösung herzustellen.

20 *g* Globulin wurden unter Schütteln in 600 cm^3 Wasser eingetragen, 20 cm^3 Eisessig zugefügt und unter häufigem Umschütteln ungefähr 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit fast alles in Lösung gegangen war. Die trübe braune Flüssigkeit konnte weder durch Faltenfilter noch mit Hilfe der Saugpumpe filtriert werden und wurde daher mittels Durchsaugen durch einen Bausch Glaswolle von Verunreinigungen so gut als möglich befreit. Nach dem völligen Erkalten wurde die Luft aus dem Kolben durch CO_2 verdrängt und unter andauerndem Durchleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure eine kalte Lösung von 16 *g* $NaNO_2$ in 200 cm^3 Wasser mit Hilfe eines Tropftrichters allmählich zugefügt. Sehr

bald fiel wie beim Kaseïn ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich rasch gelb färbte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde nach kurzem Stehen ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung und intensive Schaumbildung aufhörte und der jetzt hellbraun und körnig gewordene Niederschlag sich vollständig absetzte. Erst jetzt wurde mit dem Durchleiten von Kohlensäure aufgehört. Der Niederschlag wurde noch heiß abgesaugt und auf der Nutsche mehrmals mit Wasser gewaschen, hierauf vom Filter genommen, mit viel Wasser angerieben und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann wieder abgesaugt und nochmals gewaschen. Eine gewogene Probe der feuchten Substanz wurde im Vakuum bei 120° getrocknet, wobei sie sich zu einer hornigen Masse zusammenballte, und aus dem Gewichtsverlust und dem Gesamtgewicht der feuchten Substanz die Rohausbeute an Desamidoglobulin zu 75% berechnet, bezogen auf trockenes Globulin. Eine zweite Bestimmung gab ein übereinstimmendes Resultat.

Bei der Prüfung der letzten Waschwässer mit Jodkaliumstärkelösung zeigte sich folgende Erscheinung. Obwohl bei der Desamidierung ein Überschuß von Säure angewendet worden war, die Lösung also kein unzersetztes Natriumnitrit enthalten konnte, gab das Waschwasser auf Zusatz des Reagens erst beim Ansäuern mit einer Mineralsäure, nicht aber mit Essigsäure, eine deutliche, sofort eintretende Blaufärbung. Durch Kontrollversuche mit reinem Wasser, Jodkaliumstärkelösung und Säure wurde dem Verdacht begegnet, daß es sich um eine Verunreinigung der Säure oder eine rasche Oxydation handle.

Als daraufhin das Anreiben des Niederschlages mit Wasser, Auskochen und Waschen in der angegebenen Weise fortgesetzt wurde, trat bei 4- bis 5maliger Wiederholung dieser Operation ein Punkt ein, wo das Waschwasser auch beim Ansäuern keine Blaufärbung mehr gab. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß dem rohen Desamidoglobulin durch Nebenreaktionen entstandene, durch verdünnte Säuren zersetzbare Nitrosoverbindungen beigemengt seien.

Das auf solche Weise mit Wasser gereinigte Desamidoglobulin wurde noch zweimal mit Alkohol und einmal mit Äther ausgekocht; doch hinterließen sämtliche Auszüge beim

Eindampfen nur minimale amorphe Rückstände. Die im Vakuum bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte, denen zum Vergleich die aus Cohnheim's »Eiweißkörper« entnommenen Zahlen für Globulin im Mittel beigefügt sind.

I. 0·1961 *g* gaben 0·3750 *g* CO_2 und 0·1201 *g* H_2O,
0·1654 » » 21·5 *cm³* trockenen N bei 22·4° und 751·6 *mm*,
1·1939 » » nach Asboth[1] 0·1032 *g* $BaSO_4$.

II. 0·2855 *g* gaben 0·5444 *g* CO_2 und 0·1697 *g* H_2O,
0·2275 » » 29·8 *cm³* trockenen N bei 20° und 745 *mm*,
1·0657 » » 0·0922 *g* $BaSO_4$.

III. 0·2918 *g* gaben 0·5571 *g* CO_2 und 0·1777 *g* H_2O,
0·3579 » » 45·8 *cm³* trockenen N bei 18·5° und 759 *mm*.

In 100 Gewichtsteilen:

	I.	II.	III.	Globulin
C	52·15	52·00	52·07	52·71
H	6·85	6·65	6·81	7·01
N	14·86	14·96	14·97	15·83
S	1·19	1·19	—	1·15

Versuche, aus der Mutterlauge des Desamidoglobulins durch Aussalzen mit Ammonsulfat und Natriumacetat oder durch Fällung mit Phosphorwolframsäure etwas abzuscheiden, hatten keinen Erfolg.

Hexonbasenbestimmung im Desamidoglobulin.

100 *g* Globulin wurden genau so, wie oben beschrieben, desamidiert und mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt. 50 *g* der erhaltenen Substanz, welche fein zerrieben und vom anhaftenden Äther bei 100° zum größten Teil befreit worden war, wurden zur Untersuchung verwendet, eine gewogene Probe der gleichen Substanz bei 120° im Vakuum getrocknet. Die Bestimmung ergab einen Feuchtigkeitsgehalt von 12·9 %.

Die Hydrolyse und die quantitative Bestimmung des Arginins und Histidins wurde genau in der gleichen Weise wie

[1] Chem. Ztg., *19*, 2040 (1895).

beim Globulin durchgeführt, sowohl Argininnitrat als auch Histidindichlorid wurden in den charakteristischen Kristallformen erhalten.

I. Arginin:

a) Zur Titration wurden verbraucht 28 *cm*³ $^1/_5$ normaler HNO_3 (F. = 0·987) .... 0·963 *g* Arginin
Korrektur für 4 *l* .... 0·144 » »

Zusammen.... 1·107 *g* Arginin.

b) Gewogen wurden 1·614 *g* Argininnitrat .... 1·142 *g* Arginin
Korrektur .... 0·144 » »

Zusammen.... 1·286 *g* Arginin.

II. Histidin.

Gewogen wurden 1·527 *g* Histidindichlorid = 1·039 *g* Histidin.

In 100 Teilen trockenem Desamidoglobulin:

Arginin	2·6 3·0	im Mittel 2·8
Histidin		2·4

Dagegen konnte in dem Anteil, welcher sonst das Lysin enthält, auf keine Weise Lysin entdeckt werden.

Schon der Phosphorwolframsäureniederschlag war wesentlich geringer als beim Globulin, desgleichen der Abdampfrückstand nach der Zersetzung mit Baryt und Entfernung des Überschusses desselben durch Kohlensäure. Dieser Rückstand wurde mit sehr wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angerieben und dann 20 *cm*³ einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung allmählich zugesetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte. Derselbe bestand aus einem schwarzen Harz und einer kleinen Menge brauner amorpher Flocken, welche so gut als möglich von dem übrigen getrennt und aus heißem Wasser umgelöst wurden. Jedoch konnten auf keine Weise Kristalle erhalten werden. Die Mutterlauge der ersten Fällung wurde samt dem Harz zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und von einer

kleinen Menge Harzes abfiltriert, aus welchem sich ebenfalls keine definierbaren Substanzen abscheiden ließen. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um überschüssige Pikrinsäure zu entfernen, und dann zur Trockene eingedampft. Der Rückstand löste sich bis auf einen harzigen Rest in heißem Alkohol, beim Erkalten fiel wieder ein Harz aus.

Somit scheint die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Lysin im desamidierten Globulin ausgeschlossen.

Über die Existenzbedingungen der Calcium-natriumcarbonate

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Heinrich Walter.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Einleitung.

Von Rud. Wegscheider.

Im nachfolgenden teile ich Versuche mit, die Herr Dr. H. Walter größtenteils im Jahre 1903/1904 in meinem Laboratorium über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate ausgeführt hat. Die Hauptergebnisse habe ich bereits an anderer Stelle[1] kurz zusammengestellt und besprochen. Da dort die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion

$$CaNa_2(CO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + Na_2CO_3 \text{ (Lösung)}$$

nur in den von der Temperatur abhängigen Normalitäten angegeben sind, gebe ich sie hier noch nach dem Gewichtsverhältnis.

Gaylussit $CaNa_2(CO_3)_2 . 5H_2O$ koexistiert mit seinem Zerfallsprodukt (wahrscheinlich $CaCO_3$) und 4·4prozentiger Sodalösung ($Na_2CO_3 . 129H_2O$, Normalität bei 11° 0·86).

Bei 40° und darüber ist am Gleichgewichte nicht mehr Gaylussit, sondern Pirssonit $CaNa_2(CO_3)_2 . 2H_2O$ beteiligt. Folgende Gleichgewichtskonzentrationen wurden ermittelt:

---

[1] Lieben-Festschrift, p. 219 (1906); Liebig's Ann., *351*, 87 (1907).

Temperatur des Gleichgewichtes..	40°	60°	80°
Prozente Na_2CO_3 in der Sodalösung..	10·3	17·2	19·8
Formel der Sodalösung..........	$Na_2CO_3.51\,H_2O$	$Na_2CO_3.28{\cdot}3\,H_2O$	$Na_2CO_3.23{\cdot}9\,H_2O$
Normalität der Sodalösung..........	2·14	3·77	4·4
bei der Temperatur..	Zimmertemp.	60°	80°

Die Forderung der Theorie, daß bei Einwirkung von verdünnteren Natriumcarbonatlösungen auf Pirssonit deren Konzentration entweder bis zum Gleichgewichtswert ansteigen muß (falls genügend Doppelsalz da ist) oder der Pirssonit vollständig unter Bildung von $CaCO_3$ und Sodalösung zerfallen muß, wird jedoch vielfach nicht erfüllt, und zwar wahrscheinlich infolge Deckschichtenbildung. Die Annahme von Mischkristallen oder natriumärmeren Doppelverbindungen steht mit den Versuchen nicht gut im Einklange.

Außerdem liegt aber ein Versuch vor, der mit den oben gegebenen Gleichgewichtskonzentrationen im Widerspruche steht. Denn es kann als sichergestellt gelten, daß bei einer Versuchsreihe bei 60° Pirssonit neben 3·43normaler (15·9prozentiger) Sodalösung unzersetzt blieb.

Die einmal bei 80° gemachte Beobachtung, daß Pirssonit oberhalb der angegebenen Gleichgewichtskonzentration (neben 5·4 normaler, beziehungsweise 23·5 prozentiger Sodalösung) zersetzt wurde, kann nicht als sichergestellt gelten, da sie nur auf einer Analysenreihe beruht und nicht wiedererhalten werden konnte.

Ferner scheint Pirssonitbildung aus Chlorcalcium bei 60° ein wenig unterhalb der Gleichgewichtskonzentration eingetreten zu sein.

Diese Unregelmäßigkeiten beruhen zum Teil wahrscheinlich auf dem Auftreten verschiedener $CaCO_3$-Formen. Das gilt insbesondere für die Pirssonitbildung aus Chlorcalcium, bei der man mit großer Wahrscheinlichkeit die primäre Bildung der amorphen labilen $CaCO_3$-Form annehmen darf. Leider gestattete die Beschaffenheit des Bodenkörpers nicht, nach-

zuweisen, welche $CaCO_3$-Formen[1] bei den einzelnen Versuchen aufgetreten sind. Die Reaktion von Meigen[2] zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat war wegen der Gegenwart der Sodalösung unanwendbar. Auch die ziemlich reiche Literatur über die Bildung der $CaCO_3$-Formen[3] gestattet keinen sicheren Schluß. Immerhin erscheint es am wahrscheinlichsten, daß alle in die Zusammenstellung aufgenommenen Gleichgewichte sich auf Kalkspat beziehen.[4] Bei niedriger Temperatur entsteht meist Kalkspat;[5] wenn aber Aragonit entsteht, so verwandelt er sich rasch in Kalkspat.[6] Bei höheren Temperaturen (30° und darüber) kann sich zwar leicht Aragonit bilden, der aber bei der langen Versuchsdauer (4 Tage und darüber) wahrscheinlich in Kalkspat überging.

Das vereinzelte Ausbleiben der Zersetzung unterhalb der Gleichgewichtskonzentration bei einer Versuchsreihe bei 60° kann durch das Bestehenbleiben einer labileren $CaCO_3$-Form, aber auch durch das völlige Fehlen von $CaCO_3$-Keimen bedingt sein. Letztere Möglichkeit ist um so mehr in Betracht zu ziehen, da wegen der langen Versuchsdauer (32 Tage) gerade bei diesem Versuche das Bestehenbleiben von Aragonit unwahrscheinlich ist. Die Annahme, daß es sich hier doch um ein Aragonitgleichgewicht, bei den übrigen Versuchen bei 60° um ein Kalkspatgleichgewicht handelt, ist übrigens durch den geringen Löslichkeitsunterschied dieser beiden Formen[7] nicht

[1] Es können auch jene kristallinischen Formen in Betracht kommen, die instabiler sind als Aragonit (vergl. insbesondere Vater, Z. f. physik. Chem., *43*, 748 [1903]).

[2] Chem. Zentralbl., 1901, II, 1128.

[3] Aus neuerer Zeit: Vater, Z. f. physik. Chemie, *12*, 792 (1893); *13*, 140 (1894); *17*, 380 (1895); *23*, 380 (1897); *29*, 178, 179 (1899); *37*, 755 (1901); *43*, 748 (1903); Adler, Chem. Zentralbl., 1897, II, 600; Stocks, Chem. Zentralbl., 1902, I, 1266; Meigen, Chem. Zentralbl., 1903, II, 1411; 1905, I, 1363.

[4] Dabei wird angenommen, daß der eine abnorme Versuch bei 80° durch einen Fehler entstellt ist; andernfalls müßte hier Kalkspat und bei den übrigen Versuchen bei 80° eine minder beständige Form aufgetreten sein.

[5] Vergl. insbesondere die alte Arbeit von G. Rose, ferner Vater (Z. f. physik. Chem., *37*, 755 [1901]).

[6] Vergl. die Arbeiten von Meigen.

[7] Foote, Z. f. physik. Chem., *33*, 751 (1900).

völlig ausgeschlossen; denn hieraus berechnet sich ein Unterschied der Gleichgewichtskonzentrationen für das Pirssonitgleichgewicht von der Größenordnung 7%. Beim Kaustizierungsgleichgewichte haben allerdings Leblanc und Novotný[1] einen Unterschied zwischen Kalkspat und Aragonit nicht nachweisen können.

Steigende Temperatur bewirkt zuerst ein rasches, dann ein langsames Anwachsen der für das Pirssonitgleichgewicht erforderlichen Sodakonzentrationen. Daraus folgt, daß der Pirssonitzersetzung eine beträchtliche und veränderliche Wärmebindung entspricht. Für den Zerfall des Pirssonits in die festen Bestandteile $CaCO_3$, Na_2CO_3 und Eis kann die Größenordnung der Wärmetönung auf —10.000 cal. geschätzt werden, für den Zerfall in Gegenwart der Gleichgewichtslösung auf ungefähr die Hälfte davon. Die Veränderlichkeit der Wärmetönung hängt jedenfalls zum großen Teile mit der Abhängigkeit der Lösungswärme des Natriumcarbonats von der Konzentration der Lösung zusammen. Die Anwendung der thermodynamischen Formeln zur rationellen Darstellung der Abhängigkeit des Pirssonitgleichgewichtes von der Temperatur ist untunlich, da die erforderlichen Zahlen (Dissoziationsgrade, Dissoziations-, Lösungs- und Verdünnungswärmen) nicht oder ungenügend bekannt sind.

Zusatz von NaHO drückt, wie zu erwarten,[2] die zur Erhaltung der Doppelcarbonate nötigen Sodakonzentrationen herab.

Gaylussit bei 11° (Gleichgewichtslösung $0 \cdot 78\ Na_2CO_3 . 100\ H_2O$) wird nicht zersetzt durch die Lösung $0 \cdot 53\ Na_2CO_3 . 3 \cdot 03\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 0·60-n., NaHO 1·71-n.).

Pirssonit bei 60° (Gleichgewichtslösung $3 \cdot 53\ Na_2CO_3 . 100\ H_2O$) wird nicht zersetzt durch die Lösung $2 \cdot 44\ Na_2CO_3 . 3 \cdot 29\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 2·60-n., NaHO 1·76-n.) und vielleicht auch nicht durch die Lösungen $1 \cdot 37\ Na_2CO_3 . 6 \cdot 49\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 1·46-n., NaHO 3·46-n.), $1 \cdot 22\ Na_2CO_3 . 6 \cdot 83\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 1·30-n., NaOH 3·64-n.) und

---

[1] Z. f. anorg. Chem., *51*, 195 (1906).

[2] Wegscheider, Lieben-Festschrift, 222 (1906); Liebig's Ann., *351*, 90 (1907).

$2\cdot08\ Na_2CO_3 . 3\cdot41\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 2·23-n., NaHO 1·83-n.).

Pirssonit bei 80° (Gleichgewichtslösung $4\cdot18\ Na_2CO_3 . . 100\ H_2O$) wird nicht zersetzt durch $2\cdot74\ Na_2CO_3 . 3\cdot62\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 2·87-n., NaHO 1·90-n.) und wahrscheinlich auch nicht durch $1\cdot91\ Na_2CO_3 . 6\cdot3\ NaHO . 100\ H_2O$ (Na_2CO_3 2·0-n., NaHO 3·3-n.).

Le Blanc und Novotný[1] haben bei ihren Kaustizierungsversuchen Anzeichen von Gaylussitbildung nur einmal (mit 3-n. Lösung bei Zimmertemperatur) beobachtet. Denn im übrigen sind sie bei 20 bis 25° und bei 60° nur bis zu Normallösungen (Gleichgewichtskonzentration bei 11° 0·86-n. Na_2CO_3, bei 60° 3·77-n.), bei 100° nur bis zu 2-n. Lösungen (Gleichgewichtskonzentration bei 80° 4·4-n.), bei 150° nur bis 3-n. Lösungen gegangen. In dem einen Falle, wo Bildung des Doppelsalzes beobachtet wurde, trat sicher wieder Zersetzung des Doppelsalzes ein, als die Lösung für Na_2CO_3 0·61-n., für NaHO 2·13-n. war. Diese Zahlen sind mit den Walter'schen im Hinblick auf die Schutzwirkung des NaHO vereinbar.

Für eine Abgrenzung der Existenzgebiete der verschiedenen Calciumnatriumcarbonate geben die im folgenden mitzuteilenden Versuche keine genauen Anhaltspunkte; immerhin sei aber eines hervorgehoben. Die Versuche bei 60° deuten darauf hin, daß Pirssonit durch mehr als 5·6-normale (24prozentige) Sodalösung in wasserfreies Doppelcarbonat[2] übergeführt wird. Damit steht aber nicht gut im Einklange, daß eine im ganzen 6·1-n., Na_2CO_3 und NaHO enthaltende Lösung bei derselben Temperatur den Pirssonit nicht zu entwässern scheint.

Im Anhange werden Versuche mitgeteilt, Doppelverbindungen von $Ca(OH)_2$ und NaHO zu erhalten. Das Ergebnis ist, daß die Existenz solcher Doppelverbindungen nicht nachgewiesen werden konnte.[3]

---

[1] Z. f. anorg. Chem., *51*, 200 (1906).

[2] Über die Existenz von Calciumnatriumdoppelcarbonaten bei Glühhitze siehe Lebeau, Chem. Zentralbl., 1904, II, 294.

[3] CaO und Li_2O geben nach Lebeau (Chem. Zentralbl., 1904, II, 294) in der Glühhitze Mischkristalle.

Historisches.

Von Dr. **Heinrich Walter.**

In verschiedenen unten angeführten Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß beim Kaustizieren Sodaverluste durch Bildung von unlöslichen Doppelverbindungen eintreten können. Die älteste derart bekannte Verbindung ist eine Doppelverbindung $CaCO_3 . Na_2CO_3 . 5\,aq$, die zuerst als Mineral von Boussingault als Gaylussit[1] beschrieben worden ist.

Boussingault stellt die Formel $\dot{Ca}\ddot{C}^2 + \dot{Na}\ddot{C}^2 + 11\,aq$ auf, die jedoch bald auf $CaCO_3 . Na_2CO_3 . 5\,aq$ richtiggestellt wurde, und beobachtete den Zerfall durch Wasser. P. Berthier[2] sucht diese Verbindung durch Schmelzen von verschiedenen Mengen von Soda mit kohlensaurem Kalk künstlich zu erhalten. Bauer[3] erhält diese Verbindung beim Umkristallisieren von kalkhaltiger Leblanc-Soda und gibt an, daß sie an der Luft verwittert. Rose[4] erwähnt gelegentlich: »Nach einer späteren Mitteilung des H. Bauer verhält sich die künstlich dargestellte Verbindung von kohlensaurem Natron mit kohlensaurer Kalkerde gegen Wasser wie der in der Natur vorkommende Gaylussit.«

Derselbe Gelehrte[5] untersuchte dann das Verhalten der geglühten und ungeglühten Doppelverbindung gegen Wasser. Fritzsche[6] erzeugt diese Doppelverbindung durch Mischen von 10 Teilen konzentrierter Sodalösung mit einem Teile konzentrierter Chlorcalciumlösung. Er hat dabei verschiedene Beobachtungen gemacht, die durch die Phasenlehre eine einfache Erklärung finden. So erhielt er aus Lösungen von Na_2CO_3 und $CaCl_2$ bisweilen Gemenge von Gaylussit und Calciumcarbonat und beim Fällen von Sodalösung mit viel $CaCl_2$ nur Calciumcarbonat. Da Gaylussit bei Atmosphärendruck neben Lösung nur oberhalb einer bestimmten, von der

---

[1] Pogg. Ann., *7*, 97 ff. (1826).

[2] Ann. de chimie et de phys., XXXVIII, p. 246; vergl. auch Lebeau, Chem. Zentralbl., 1904, II, 293.

[3] Pogg. Ann., *24*, 367 (1832).

[4] Pogg. Ann., 411 (1839).

[5] Pogg. Ann., *93*, 669 (1854).

[6] J. f. prakt. Chem., *93*, 339 (1864).

Temperatur abhängigen Sodakonzentration bestehen kann[1] und da die Fällung selbst Na_2CO_3 teils verbraucht, teils der Lösung entzieht, muß Bildung von $CaCO_3$ eintreten, sobald durch teilweise Fällung die Sodakonzentration unter die Gleichgewichtskonzentration sinkt.

Scheurer-Kestner[2] hat die Ursache des Natriumverlustes bei der Leblanc-Sodafabrikation studiert und findet: »Der Verlust ist der Kalkmenge infolge der Bildung einer unlöslichen Verbindung von kohlensaurem Natron mit Kalkhydrat direkt proportional.« Er gibt indes keine Begründung, warum es eine Verbindung von Soda mit Kalkhydrat und nicht eine mit kohlensaurem Kalk sei.

Ferner haben sich Watson Smith und Liddle,[3] Rammelsberg[4] und Reidemeister[5] mit der Natur der unlöslichen Sodaverbindungen beschäftigt, wie sie beim Kaustizieren von kohlensaurem Natron mit Kalk entstehen, und mit der Bildung von künstlichem Gaylussit, der bei der Leblanc-Sodafabrikation auftritt. Insbesondere wurde auch mehrfach nachgewiesen, daß auch beim Kaustizieren Gaylussit auftreten kann.

Im Verlaufe meiner Arbeit stieß ich auf die Verbindung $CaNa_2(CO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$. Nachträglich stellte sich heraus, daß sie bereits als Pirssonit[6] bekannt war.

Versuche.

Von Dr. Heinrich Walter.

Methoden.

Die Methode bestand im wesentlichen darin, daß geeignete Gemische aus Gaylussit, Chlorcalcium oder Ätzkalk mit Sodalösung (ohne oder mit Ätznatron) längere Zeit auf konstanter

---

[1] Wegscheider, Lieben-Festschrift, 220 (1906); Liebig's Ann., *351*, 88 (1907).

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *5*, 983 (1872).

[3] Chem. Industrie, *1881*, 5, 49.

[4] Ebendaselbst, p. 50.

[5] Ebendaselbst, p. 74 ff.

[6] A. de Schulten, Chem. Zentralbl., 1897, I, 249; 1903, II, 612.

Temperatur gehalten und dann sowohl der mutterlaugenhaltige Bodenkörper als die klare Lösung analysiert wurden. Bei völliger Erreichung des Gleichgewichtszustandes der Reaktion Doppelsalz ⇄ Calciumcarbonat+Soda (in Lösung) waren folgende Fälle möglich: 1. Sodalösungen von beliebiger Konzentration zwischen Null und Gleichgewichtskonzentration neben Calciumcarbonat als Bodenkörper; 2. Sodalösung von Gleichgewichtskonzentration neben einem aus Doppelsalz und Calciumcarbonat in beliebigem Mengenverhältnis bestehenden Bodenkörper; 3. beliebige konzentriertere Sodalösungen neben Doppelsalz. Die Gleichgewichtskonzentration ist also jene, die neben Bodenkörpern von wechselnder Zusammensetzung auftritt.

Wurde das Gleichgewicht nicht völlig erreicht, so mußten wenigstens alle Lösungen, die anfänglich zugesetztes Doppelsalz völlig unzersetzt ließen oder Calciumcarbonat mindestens teilweise in das Doppelsalz übergeführt hatten, bei oder oberhalb der Gleichgewichtskonzentration liegen, dagegen Lösungen, welche wenigstens teilweise Zersetzung des Doppelsalzes bewirkt hatten oder Calciumcarbonat unverändert ließen, bei oder unterhalb der Gleichgewichtskonzentration.

In ähnlicher Weise wären auch Gleichgewichte mit Doppelverbindungen $(CaCO_3)x\,(Na_2CO_3)y$ zu erkennen gewesen.

Gaylussit wurde nach der Methode von Fritzsche hergestellt. Es wurde teils wiederholt umkristallisierte Soda, von deren Reinheit ich mich überzeugte, teils chemisch reine Soda von Merck bis zu einem spezifischen Gewichte von 1·19 bis 1·20 gelöst; zehn Raumteile dieser Lösung wurden mit einem Raumteile Chlorcalciumlösung vom spezifischen Gewichte 1·13 bis 1·15 (aus kristallisiertem, chemisch reinem Chlorcalcium) gemengt.

Die Mischung, die genau das von Fritzsche beschriebene Verhalten zeigte, wurde unter öfterem Umschwenken mindestens vier Tage, meist zwei bis drei Wochen stehen gelassen und knapp vor dem Gebrauch abgenutscht. Das Doppelsalz wurde dann mit bei Zimmertemperatur gesättigter Sodalösung gewaschen, zwischen Filterpapier getrocknet und in einem luftdicht verschlossenen Fläschchen aufbewahrt.

Analysen derartiger Präparate ergaben:

Nr.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Gaylussit	Na_2CO_3-Lösung	Proz. Na_2CO_3 in der Lösung
1	25·13%	30·30%	74·4%	25·6%	14·3
2	24·26	31·22	71·8	28·2	19·5

Neben den auf die Carbonate umgerechneten Ergebnissen der Calcium- und Natriumbestimmungen ist auch die Zusammensetzung der Präparate aus Gaylussit und Mutterlauge angegeben. Zu diesem Zwecke wurde der Calciumgehalt auf Gaylussit umgerechnet und der Na_2CO_3-Überschuß zusammen mit dem aus der Differenz sich ergebenden Wasser als Sodalösung gerechnet.

Die Analyse 1 wurde auch durch eine Titrierung (3·225 *g* brauchten 69·7 *cm*³ $^n/_2$ HCl; aus der Ca- und Na-Bestimmung berechnet 69·3 $^n/_2$ HCl) und durch CO_2-Bestimmungen (im Mittel aus vier Bestimmungen 23·46%, berechnet 23·6%) kontrolliert. Der Chlorgehalt der Präparate war unbedeutend (gefunden 0·053% NaCl).

Die Sodalaugen, die mit der Doppelverbindung in Berührung gebracht wurden, waren ebenfalls aus wiederholt umkristallisierter Soda hergestellt. 5 *cm*³ dieser Laugen wurden in der Regel bei der Temperatur, bei der sie verwendet wurden (bei den Versuchen bei 40° jedoch bei Zimmertemperatur) abgemessen, mit $^n/_2$ HCl und Methylorange als Indikator titriert. Die Bestimmung von Na_2CO_3 und NaOH nebeneinander geschah nach der Methode von Winkler.[1]

Es wurden in einem Proberöhrchen von zirka 60 *cm*³ Inhalt (bei Versuchen mit NaOH aus Jenaer Geräteglas, sonst aus Thüringerglas) in der Regel zirka 35 bis 45 *cm*³ Lauge eingefüllt und dazu ungefähr 5 *g* nach obiger Art hergestellter abgepreßter, aber noch etwas konzentrierte Sodalösung enthaltender Gaylussit hinzugefügt; das Rohr wurde zugeschmolzen, geschüttelt und in einen Thermostaten gestellt. Da anfangs kein Thermostat zur Verfügung stand, der ein kontinuierliches Schütteln erlaubt hätte, so wurde täglich sechs- bis achtmal geschüttelt, mit Ausnahme des Sonntags. Nur die letzten Versuche konnten in der Weise ausgeführt werden, daß die Proberöhrchen an die rotierende Welle eines großen Ostwaldschen Thermostaten befestigt wurden.

---

[1] Vergl. Walter, Monatshefte für Chemie, *26*, 689 (1905).

Die Schwankungen im Thermostaten betrugen, wenn nichts anderes angegeben ist, bei 60° ±0·2°, bei 80° ±0·3°.

Hiebei machte ich die Erfahrung, daß der von mir verwendete, mit $CaCl_2$-Lauge gefüllte Thermoregulator,[1] obwohl er bei den niederen Temperaturen sehr gut funktionierte, bei 60° und noch mehr bei 80° die Temperatur ständig langsam ansteigen ließ. Die Ursache dürfte darin liegen, daß bei höherer Temperatur der Glashahn nicht genügend dicht war, wodurch die Menge der Lösung sich durch Herauskriechen oder Verdunsten verminderte.

Dagegen funktionierte der Toluolregulator[2] bei höheren Temperaturen vorzüglich und sind Schwankungen bis höchstens ±0·1° (und diese selten) beobachtet worden, wenn man nur einen Umstand beachtet: konstante Höhe im Wasserbad. Trotz einer schützenden Decke flüssigen Paraffins (für Temperaturen über 60° kann auch bei Zimmertemperatur festes Paraffin genommen werden) verdunstet das Wasser, das Niveau sinkt, infolgedessen wird ein Teil des Regulators, der früher im Bade war, abgekühlt, die Flüssigkeit im Regulator zieht sich zusammen und die Folge ist ein Ansteigen der Temperatur.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Rohr im Thermostaten so aufgestellt, daß der Bodenkörper vollständig zu Boden sinken konnte und die klare Lauge darübergeschichtet war; dann wurde der obere Rand abgesprengt, je zirka 5 cm^3 der klaren Lauge herauspipettiert und titriert. (Bei den Versuchen bei 40° wurde jedoch die Abmessung der zu titrierenden Lauge nicht bei der Versuchstemperatur, sondern bei Zimmertemperatur vorgenommen.) Dann erst wurde das Rohr aus dem Thermostaten herausgenommen, der Bodenkörper abgenutscht, zwischen Filterpapier getrocknet, in einem luftdicht verschlossenen Fläschchen aufbewahrt und analysiert.

Der Kalk wurde als oxalsaurer Kalk gefällt und als CaO gewogen; das Natrium wurde im Filtrat als Sulfat bestimmt. Berechnet wurden das gefundene Ca als $CaCO_3$, das gefundene Na als Na_2CO_3.

Was die Genauigkeit der Versuche anbelangt, so waren die Titrationen auf $^1/_{100}$ Grammäquivalent für den Liter genau. Erheblich weniger genau war die Analyse der Bodenkörper. Bei Parallelversuchen ergaben sich Differenzen, die in ungünstigen Fällen bis 2% $CaCO_3$ oder Na_2CO_3 betrugen. Dies

[1] Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, p. 86, Fig. 38.

[2] Ebendaselbst, p. 88, Fig. 40.

rührt insbesondere daher, daß trotz innigen Mischens die Feuchtigkeit verschiedener Proben desselben Bodenkörpers verschieden war; diese Inhomogenität war teils durch die unregelmäßige Wirkung des Abpressens, teils durch Verdunstung hervorgerufen. Bei besonders konzentrierten Laugen bei höherer Temperatur kann auch das Auskristallisieren von Soda nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei allen Versuchen bezieht sich der angegebene Titer auf *cm*³ $^n/_2$ HCl pro 5 *cm*³ Lauge; d. h. die Zahl gibt die vorhandenen Zehntelgrammäquivalente Soda, beziehungsweise NaOH pro Liter an.

Im folgenden bedeutet:

<table>
<tr><td>a = gefundene Prozente $CaCO_3$</td><td rowspan="3">des abgepreßten, aber noch Mutterlauge enthaltenden Bodenkörpers.</td></tr>
<tr><td>b = » » Na_2CO_3</td></tr>
<tr><td>c = » » CO_2</td></tr>
<tr><td>d = gefundener Titer NaOH ($^n/_{10}$ Äquivalent pro Liter)</td><td rowspan="3">der Lösung am Ende des Versuches.</td></tr>
<tr><td>e = gefundener Titer Na_2CO_3 ($^n/_{10}$ Äquivalent pro Liter)</td></tr>
<tr><td>f = berechnetes[1] spezifisches Gewicht bei der Temperatur des Abmessens der titrierten Probe</td></tr>
</table>

Eine rohe Orientierung über die Natur des Bodenkörpers gestattet schon das Verhältnis $\frac{100\,b}{a}$, welches für die Doppelverbindungen von der Formel $CaCO_3 . Na_2CO_3 . x\,H_2O$ den Wert 106 haben muß. Dieses Verhältnis ist daher in die tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse aufgenommen.

Für eine genauere Beurteilung der Zusammensetzung des Bodenkörpers ist zu beachten, daß er neben Calciumnatriumcarbonat und Calciumcarbonat bei Gegenwart von Ätznatron

---

[1] Die Berechnung geschah nach den von Wegscheider und Walter (Monatshefte für Chemie, *26*, 685 [1905]; vergl. auch Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *27*, 13 [1906]) gegebenen Formeln.

auch Calciumhydroxyd enthalten kann und daß er ferner in allen Fällen Mutterlauge einschließt.

Unter der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung der anhaftenden Mutterlauge sich während des Abpressens u. s. w. nicht erheblich ändert und die Adsorption keine erhebliche Rolle spielt, kann man die Zusammensetzung der anhaftenden Mutterlauge mit der Zusammensetzung der von den Kristallen getrennten Lösung als identisch betrachten.

Dann läßt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers in folgender Weise berechnen: Bedeutet x den Prozentgehalt des Bodenkörpers an Calciumnatriumcarbonathydrat und ebenso y, z, u die Prozentgehalte an $Ca(OH)_2$, anhaftender Mutterlauge und $CaCO_3$, so hat man für den Fall, daß das Doppelsalz $Na_2CO_3 . CaCO_3 . 5 H_2O$ ist, die Gleichungen:

$$a = \frac{100}{296^*} x + \frac{100}{74} y + u$$

$$b = \frac{106}{296^*} x + \frac{0\cdot0053\,(d+e)}{f} z$$

$$c = \frac{88}{296^*} x + \frac{44}{100} u + \frac{0\cdot0022\,e}{f} z$$

$$u = 100 - x - y - z$$

* Ist das Doppelsalz $Na_2CO_3 . CaCO_3 . 2 H_2O$, so ist in diesen Gleichungen die Zahl 296 durch 242 zu ersetzen.

Aus diesen Gleichungen folgt:

Beim Auftreten von Gaylussit:

$$z = \frac{74 a + \frac{170.100}{106} b + \frac{26.100}{44} . c - 100^2}{\frac{d+e}{2f} \cdot \frac{170}{100} + \frac{26}{100} \cdot \frac{e}{2f} - 100}$$

$$x = 296 \left[\frac{b}{106} - \frac{1}{100^2} \cdot \frac{d+e}{2f} z \right]$$

$$y = \frac{74}{26} \left[\frac{196}{296} x + z + a - 100 \right] \cdot$$

Beim Auftreten von Pirssonit:

$$z = \frac{74a + \frac{116.100}{106}b + \frac{26.100}{44}.c - 100^2}{\frac{d+e}{2f}\cdot\frac{116}{100} + \frac{26}{100}\cdot\frac{e}{2f} - 100}$$

$$x = 242\left[\frac{b}{106} - \frac{1}{100^2}\cdot\frac{d+e}{2f}z\right]$$

$$y = \frac{74}{26}\left[\frac{142}{242}x + z + a - 100\right].$$

u ergibt sich in beiden Fällen aus der bereits angegebenen Gleichung: $u = 100 - x - y - z$. Diese Formeln vereinfachen sich bei den Versuchen ohne NaOH, wo $d = 0$, $y = 0$, $c = 44\left[\frac{a}{100} + \frac{b}{106}\right]$ wird, zu:

für Gaylussit:

$$z = \frac{a + \frac{196}{106}b - 100}{\frac{196}{100^2}\cdot\frac{e}{2f} - 1}$$

$$x = \frac{296}{196}[100 - a - z]$$

für Pirssonit:

$$z = \frac{a + \frac{142}{106}b - 100}{\frac{142}{100^2}\cdot\frac{e}{2f} - 1}$$

$$x = \frac{242}{142}[100 - a - z]$$

$$u = 100 - x - z.$$

Die so gerechnete Zusammensetzung des Bodenkörpers wird selbstverständlich durch die Analysenfehler beträchtlich beeinflußt, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht. Parallelanalysen desselben Bodenkörpers ergaben:

1. 24·26% $CaCO_3$; 31·22% Na_2CO_3;
2. 24·54% $CaCO_3$; 30·44% Na_2CO_3.

Bei einer anhaftenden Lauge von je zirka 4·0 Normalität und zirka 1·13 spezifischem Gewichte stellt sich die berechnete Zusammensetzung nach diesen beiden Analysen wie folgt:

1. 79·11% $CaCO_3 . Na_2CO_3 . 5\,aq$; 23·36% Lösung;
—2·47% $CaCO_3$.
2. 76·40% $CaCO_3 . Na_2CO_3 . 5\,aq$; 24·87% Lösung;
—1·27% $CaCO_3$.

Es soll hier noch bemerkt werden, daß die Versuche in den einzelnen Tabellen in der Regel nach Endkonzentrationen der Lösung geordnet erscheinen und nicht in der Reihenfolge ihrer Durchführung.

Systeme von $CaCO_3$, Na_2CO_3 und H_2O.

Versuche bei Zimmertemperatur (Bildung des Doppelsalzes).

Tabelle I.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche		Versuchsdauer	Nach dem Versuche							
				Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers		
	Angewandte Gramm $CaCO_3$	Angewandte Kubikzentimeter Lauge		$n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 5 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$
				e	f	a	b	$\frac{100b}{a}$	x	z	u
1	3	40	4 Tage	13·04	1·071	52·2	7·9	15	15	38	47
2	25	500	4 Monate	26·48	1·15	41·1	31·5	77	88	1	11
3	25	500	$5^1/_2$ »	26·48	1·15	35·9	33·6	94	93	3	4

Frisch gefälltes $CaCO_3$, aus $CaCl_2$-Lösung durch Fällung mit Ammoncarbonat erhalten, wurde mit Sodalauge zusammengebracht und öfter geschüttelt. Die Versuche zeigen, daß schon 1·3-normale Sodalösung Gaylussitbildung bewirkte. Sie zeigen aber auch, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung von bereits vorgebildetem $CaCO_3$ eine sehr geringe ist.

Versuche bei 11°.

A. Zersetzung des Doppelsalzes.

Tabelle II.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche							
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers		
		Angewandte Kubikzentimeter	$^n/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		$^n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 5 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$
					e	f	a	b	$\frac{100\,b}{a}$	x	z	u
4	5	45	5·92	21	8·60	1·048	53·0	22·6	43	62	6	32
5	5	45	7·90	21	8·60	1·048	30·3	28·7	95	78	18	4
6	5	45	10·10	21	10·59	1·059	30·9	32·0	103	88	11	1
7	5	45	15·82	21	16·40	1·091	27·7	27·0	98	70	26	4

B. Bildung des Doppelsalzes.

Tabelle III.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche							
	Angewandte Gramm $CaCO_3$	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers		
		Angewandte Kubikzentimeter	$^n/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		$^n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 5 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$
					e	f	a	b	$\frac{100\,b}{a}$	x	z	u
8	5	45	15·82	21	15·71	1·088	77·8	3·9	5	7	18	75

Die Temperatur von 11° konnte bequem benützt werden, da der Keller des Laboratoriums während der Dauer dieser Versuche mit geringen Schwankungen (± 0·5°) diese Temperatur hatte. Die Proben konnten also einfach ohne Anwendung von Wärme-Zu- oder -Abfuhr aufgestellt werden.

A. Die Versuche zeigen unzweideutig, daß Gaylussit und Calciumcarbonat mit 0·86 normaler Sodalösung im Gleichgewichte stehen; denn sowohl 0·59- als auch 0·79 normale Lösungen erreichten in Berührung mit Gaylussit die genannte Konzentration.

Das Ansteigen des Sodagehaltes der 0·59 normalen Lösung war mit einer erheblichen Zersetzung des Gaylussits verbunden. Bei der 0·79 normalen Lösung war eine Zersetzung des Gaylussits in einem die Versuchsfehler übersteigenden Betrage nicht nachweisbar. Dies und ebenso das Ansteigen der Titer der konzentrierteren Sodalaugen ist, wie eine leichte Rechnung lehrt, durch den Gehalt des verwendeten Gaylussits an konzentrierter Sodalösung erklärbar.

B. Der Versuch 8 zeigt, daß die Umwandlung von fertigem $CaCO_3$ durch eine Sodalösung, deren Konzentration fast das Doppelte der Gleichgewichtskonzentration war, äußerst langsam erfolgt (noch erheblich langsamer als bei Zimmertemperatur).

Versuche bei 40°.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Sodalauge.

Die Versuche (Tabelle IV) zeigen zunächst, daß in Berührung mit Sodalaugen von 2·1-normal aufwärts das Calciumnatriumcarbonat nicht mehr als Gaylussit, sondern als Pirssonit auftritt. Denn unter der Annahme, der Bodenkörper enthalte Gaylussit, berechnen sich negative Werte des Gehaltes an Mutterlauge. Welches Doppelsalzhydrat bei kleineren Sodakonzentrationen anwesend ist, bleibt dahingestellt.

Bei den Versuchen 9 bis 12 trat Zersetzung des Doppelsalzes ein; bei den Versuchen 10 bis 12 wurde auch das entsprechende Ansteigen der Sodakonzentration in der Lösung nachgewiesen. Aus den Versuchen 11 und 12, die trotz verschiedener Anfangskonzentrationen unter teilweiser Zersetzung des Doppelsalzes zur selben Endkonzentration führten, folgt, daß eine bei Zimmertemperatur 2·14-normale Sodalösung mit Pirssonit und Calciumcarbonat im Gleichgewichte steht.

Hiemit steht im Einklange, daß bei den Versuchen 13 bis 15 keine Zersetzung beobachtet wurde. Dagegen stimmt damit Versuch 10 nicht ganz überein. Denn die Zersetzung blieb hier unvollständig, obwohl die Sodalösung schließlich nur 1·99-normal war. Die Dauer des Versuches war dieselbe wie bei 11 und 12 und daher zur Einstellung des Gleichgewichtes ausreichend. Ähnliche Störungen wurden bei 60° in größerem Umfange beobachtet und sollen dort besprochen werden.

Tabelle IV.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche										
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Bodenkörper als Gaylussit berechnet			Bodenkörper als Pirssonit berechnet		
		Angewandte Kubikzentimeter	$n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3		$n/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3\,Na_2CO_3$ 5 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$	$CaCO_3\,Na_2CO_3$ 2 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$
					e	f	a	b	$\frac{100\,b}{a}$	x	z	u	x	z	u
9	3	40	—	4	15·56	1·086	75·2	3·9	5	4	22	74	5	22	73
10	5	35	14·52	4	19·86	1·091	67·9	16·0	24	44	3	53	34	12	54
11	5	35	16·30	4	21·34	1·098	52·8	26·3	50	74	—2	18	57	14	29
12	5	35	17·59	4	21·40	1·098	44·0	32·6	74	91	—4	13	71	14	15
13	3	40	—	4	21·35	1·098	33·0	35·4	107	98	2	0	76	22	2
14	3	40	—	4	28·95	1·134	29·9	39·8	133	113	—5	—8	84	21	—5
15	3	40	—	4	37·65	1·173	28·7	39·6	137	112	—3	—9	81	24	—5

Versuche bei 60°.

A. Zersetzung des Doppelsalzes.

Tabelle V.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche								
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers			
		Angewandte Kubikzentimeter	$^{n}/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		$^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 2 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$	Approximativer Gehalt an Kristallwassermolekeln
					e	f	a	b	$\frac{100\,b}{a}$	x	z	u	
16	4	40	20·13	4	25·74	1·106	85·3	7·9	9	19	4	77	
17	4	40	25·30	4	31·72	1·136	68·2	18·3	27	39	8	53	
18	4	40	29·83	4	33·4	1·143	58·1	29·5	51	66	3	31	
19	4	40	30·33	4	34·19	1·147	54·6	26·6	48	56	12	32	
20	5	40	32·61	8	35·23	1·151	58·6	26·9	46	59	7	34	
21	5	40	35·67	8	36·46	1·156	42·5	30·8	72	62	21	17	

Versuchs-nummer	Vor dem Versuche			Versuchs-dauer (Tage)	Nach dem Versuche								
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers			
		Angewandte Kubikzentimeter	$^{n}/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		$^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 2 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$	Approximativer Gehalt an Kristallwassermolekeln
					e	*f*	*a*	*b*	$\frac{100\,b}{a}$	*x*	*z*	*u*	
22	5	40	35·57	14	36·76	1·158	43·4	39·5	91	88	5	7	
23	5	40	37·05	14	37·60	1·162	39·9	39·7	99	87	9	4	
24	5	40	37·05	14	37·65	1·162	41·5	39·1	94	86	8	6	
25	5	40	35·57	14	37·80	1·162	40·5	40·9	101	91	6	3	
26	4	40	34·19	4	37·87	1·163	46·4	34·2	74	74	10	16	
27	5	30	35·17	10	38·04	1·164	42·9	44·4	104	103	—3	0	
28	5	40	38·50	14	38·24	1·165	40·2	40·0	100	88	8	4	2·3
29	5	40	38·50	14	38·34	1·165	39·7	42·2	106	94	5	1	2·4
30	5	40	39·13	8	39·58	1·170	40·3	42·3	105	95	4	1	2·3

31	5	30	35·17	10	40·21	1·173	42·8	40·9	96	92	3	5	—
32	4	40	40 41	4	40·32	1·173	38·6	39·1	101	84	12	4	2·9
33	5	40	41·40	14	40·71	1·175	40·5	43·6	108	99	1	0	1·7
34	5	40	41·40	14	41·01	1·177	38·9	42·2	109	94	6	0	2·0
35	5	40	42·49	8	41·50	1·179	38·0	41·1	108	90	9	1	2·5
36	25	150	42·00	10	42·24	1·182	{ 25·1	30·6	122	50	46	4	—
							{ 23·9	31·2	130	51	46	3	—
37	4	40	41·30	4	42·49	1·183	41·5	43·6	105	100	0	0	1·9
38	4	40	51·04	4	50·54	1·217	31·0	37·2	120	71	27	2	2·8
39	4	40	55·33	4	55·44	1·237	36·9	42·5	115	92	9	—1	1·4
40	4	40	—	4	56·52	1·242	39·6	46·2	117	106	—2	—4	0·1
41	25	150	63·24	10	63·00	1·268	23·4	33·5	143	47	49	4	—
42[1]	5	35	34·78	a) 8	34·29	1·147	40·2	43·5	108	98	2	0	
				b) 16	34·29	1·147	40·1	43·1	107	97	3	0	
				c) 32	34·29	1·147	40·3	43·4	107	98	2	0	

[1] Mit ständiger Rührung.

Diese Versuche haben mich zuerst auf die Existenz eines wasserärmeren Calciumnatriumcarbonates aufmerksam gemacht. Ich rechnete nämlich für die meisten Bodenkörper, die $CaCO_3$ und Na_2CO_3 in ungefähr äquivalenten Mengen enthalten, den Kristallwassergehalt in folgender Weise aus: Unter der Annahme, daß kein $CaCO_3$ vorhanden sei, berechnete ich aus dem Prozentgehalte $CaCO_3$ die äquivalente prozentuale Menge Na_2CO_3, zog diese von der gefundenen prozentualen Menge Na_2CO_3 ab; die Differenz ergab die prozentuale Menge Na_2CO_3, die als anhaftende Lauge vorhanden war; deren Konzentration war bekannt; daher ließ sich das in der Mutterlauge enthaltene Wasser leicht berechnen. Der Rest des Wassers mußte als Kristallwasser enthalten sein und wurde auf Mole für ein Mol Calciumnatriumcarbonat gerechnet. Diese Zahlen sind in der letzten Rubrik der Tabelle V eingesetzt und ergaben zwei als den wahrscheinlichen Wert, entsprechend dem mir später durch die Literatur bekannt gewordenen Wassergehalte des Pirssonits.

Über die in Betracht kommenden Bodenkörper läßt sich folgendes sagen: Nimmt man an, daß nur Doppelsalze von der Formel $CaNa_2(CO_3)_2 . x H_2O$ in Betracht zu ziehen sind, so hat man mit Ausnahme der konzentriertesten Laugen Pirssonit und $CaCO_3$ anzunehmen. Denn schon bei den verdünntesten untersuchten Laugen (von 2·5 normal an) würde die Annahme von Gaylussit zu negativen Mutterlaugengehalten des Bodenkörpers führen.

Die Versuche Nr. 16 und 17 ergeben nämlich, auf Gaylussit berechnet, folgende Zahlen: 22·5% Gaylussit, —0·2% anhaftende Lauge und 77·7% $CaCO_3$, beziehungsweise 50·8% Gaylussit, —2·9% anhaftende Lauge und 52·1% $CaCO_3$.

Was die konzentriertesten Lösungen betrifft, so ergab Versuch Nr. 40 für ein Mol Calciumnatriumcarbonat nur 0·1 Mol Kristallwasser. Damit steht im Zusammenhange, daß die Rechnung der Zusammensetzung des Bodenkörpers einen negativen Laugengehalt sowie mehr als 100% Pirssonit ergab. Es ist also wahrscheinlich, daß sehr konzentrierte Sodalösungen bei 60° den Pirssonit in wasserfreies Calciumnatriumcarbonat überführen.

Nimmt man nämlich an, daß der Bodenkörper $x^0/_0$ Pirssonit, $y^0/_0$ $CaNa_2(CO_3)_2$ und $z^0/_0$ Mutterlauge enthält, so läßt sich die Zusammensetzung aus den Formeln

$$y = \frac{206 f \left[\frac{10.000\, b}{53} - 200\, a + \frac{242\, a e}{100 f} - \frac{100\, e}{f}\right]}{36\, c};$$

$$x = 242 \left[\frac{a}{100} - \frac{y}{206}\right]; \quad z = 100 - x - y$$

berechnen.

Hienach besteht der Bodenkörper bei Versuch Nr. 40 (5·65-normaler Sodalösung) aus 7 $^0/_0$ Pirssonit, 76 $^0/_0$ wasserfreiem $CaNa_2(CO_3)_2$ und 17 $^0/_0$ Lösung. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit dieser Rechnungen kann vollständige Entwässerung eingetreten sein. Für den vorhergehenden Versuch 39 ergibt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu 64 $^0/_0$ Pirssonit, 21 $^0/_0$ $CaNa_2(CO_3)_2$ und 15 $^0/_0$ Lösung neben 5·54-normaler Sodalösung. Es ist also wahrscheinlich, daß Pirssonit und wasserfreies $CaNa_2(CO_3)_2$ bei 60° mit ungefähr 5·6-normaler Sodalösung im Gleichgewichte sind. Gegen diese Annahme spricht aber, daß in Ätznatron enthaltenden Lösungen von noch höherem Gesamttiter keine Entwässerung des Pirssonits hervortrat (siehe Tabelle VIII).

Die unter der Annahme des Vorhandenseins von Pirssonit berechneten Mutterlaugengehalte der Bodenkörper liegen im allgemeinen zwischen 3 und 21 $^0/_0$, in einem Falle bei 28 $^0/_0$, was nicht als unwahrscheinlich betrachtet werden kann. Auffällig ist der negative Wert bei Versuch Nr. 27,[1] ferner die 40 $^0/_0$ übersteigenden Werte bei den Versuchen Nr. 36 und 41. Die Ursache der letzteren ergibt sich daraus, daß dies die einzigen Versuche sind, bei denen 25 *g* Gaylussit zur Anwendung kamen. Offenbar war das Abpressen bei dieser größeren Menge des Bodenkörpers ein unvollständiges.

Bezüglich der Sodakonzentration, bei der Pirssonit und $CaCO_3$ im Gleichgewichte stehen, haben die Versuche kein

---

[1] Der negative Wert bei Versuch Nr. 40 erklärt sich dadurch, daß eben hier die Annahme von Pirssonit als Bodenkörper unzutreffend ist.

ganz unzweideutiges Ergebnis geliefert. Teilweise Zersetzung des Pirssonits kann jedenfalls angenommen werden, wenn im Bodenkörper mindestens 5% $CaCO_3$ enthalten sind. Kleinere Gehalte übersteigen nicht mit Sicherheit die Fehlergrenzen.

Unzuverlässiger ist das zweite Kriterium, nämlich das Ansteigen der Titer der Sodalösungen um mehr als den durch den Mutterlaugengehalt des Gaylussits bedingten Betrag (ungefähr 1·0). Denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß aus den Mutterlaugeneinschlüssen eines aufbewahrten Gaylussits Soda auskristallisierte und daß daher manche der verwendeten Gaylussitproben ein stärkeres als das normale Ansteigen des Sodatiters bewirkten.

Die Analyse des Bodenkörpers ergab deutliche Zersetzung bei den Versuchen Nr. 16 bis 22 (bis Endtiter 36·76), ferner bei Nr. 24 (Endtiter 37·65) und Nr. 26 (Endtiter 37·87), dagegen keine merkliche Zersetzung bei Nr. 23 (Endtiter 37·60), bei Nr. 25 (Endtiter 37·80) und Nr. 27 bis 41 (Endtiter 38·04 und darüber). Hienach kann man annehmen, daß bei den Versuchen 23, 24 und 26 die Gleichgewichtskonzentration vorlag, obwohl die Zahlen etwas stärker voneinander abweichen, als den Titerfehlern entspricht.

Im Mittel kann man annehmen, daß bei 60° eine bei dieser Temperatur 3·77-normale Sodalösung mit Pirssonit und $CaCO_3$ im Gleichgewichte steht. Die Versuche mit höherer Endkonzentration stehen damit im Einklange. Denn unter ihnen war Versuch Nr. 26 der einzige, bei dem sicher Zersetzung konstatiert werden konnte. Sein Endtiter unterscheidet sich aber vom Mittelwerte nur um einen Betrag, der die Versuchsfehler nicht erheblich übersteigt. Das bei den Versuchen Nr. 27 und 31 beobachtete Ansteigen der Sodatiter kann, wie erwähnt, auf einem zufälligen größeren Sodagehalt des angewendeten Gaylussits beruhen.

Dagegen kann ein Bedenken aus den Versuchen Nr. 16 bis 22 abgeleitet werden, bei denen die Endkonzentration unter 3·68 normal war. Bei solchen Versuchen sollte entweder die Normalität bis 3·77 ansteigen, unter gänzlicher oder teilweiser Zersetzung des Doppelsalzes, oder wenn die Sodalösung

diese Konzentration nicht erreichen kann, sollte das Doppelsalz vollständig zerlegt werden.

Nun entspricht aber bloß Versuch Nr. 16 halbwegs dieser zweiten Anforderung. Bei den Versuchen Nr. 17 bis 22 ist die Zersetzung nicht vollständig, obwohl der Endtiter unter 3·77-normal blieb.[1]

Man ist also genötigt, die Annahme in Betracht zu ziehen, daß das Gleichgewicht nicht erreicht wird. Zu kurze Versuchsdauer kann daran nicht schuld sein, denn sie betrug nie unter 4, in einigen Fällen 8 bis 16 Tage. 4 Tage hatten aber sowohl bei Versuch Nr. 26 als auch bei den bei 40° angesetzten Versuchen ausgereicht.

Als eine denkbare Erklärung ist daher (ebenso wie bei dem bei 40° angesetzten Versuche Nr. 10) die Umkleidung des noch unzersetzten Doppelsalzes durch eine schützende Schicht von $CaCO_3$ zu betrachten. Daß diese Fehlerquelle bei 60° so viel stärker sich bemerkbar macht als bei 40°, ist vielleicht etwas auffallend, aber nicht undenkbar.

Eine andere in Betracht kommende Erklärung wäre die, daß der Pirssonit nicht unter Bildung von $CaCO_3$, sondern von $(CaCO_3)x(Na_2CO_3)y.(H_2O)z$ zerfällt, wo $x > y$ ist. Dann müßte aber bei Endtitern, die etwas unter 37·7 liegen, die zweite Doppelverbindung allein da sein, also ein konstantes Verhältnis zwischen Ca und Na gefunden werden. Dem widersprechen insbesondere die Versuche Nr. 20 bis 22. Man hat vielmehr den Eindruck, daß die Zusammensetzung des Bodenkörpers sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der Lösung ändert. Dann müßte der Bodenkörper aus Mischkristallen bestehen.

Diese Annahme ist nicht völlig ausgeschlossen. Aber es ist nichts bekannt, was sie stützen würde, und auch die Versuche (vergl. Nr. 22 und 26) zeigen manche Anomalie, die der Annahme von Mischkristallen nicht günstig ist; wenn auch der wechselnde Mutterlaugengehalt des analysierten Boden-

---

[1] Vergl. dazu die Angabe von Fritzsche, daß das durch Zersetzung von Gaylussit mit Wasser erhaltene $CaCO_3$ auch nach dem Auswaschen noch natriumhaltig ist.

körpers einen sicheren Schluß verhindert. Immerhin scheint mir die Annahme, daß die Störungen auf Nichterreichung des Gleichgewichtes beruhen, die wahrscheinlichste zu sein.

Wenn nun die Versuche 16 bis 41 mit der Annahme, daß die Gleichgewichtskonzentration bei 3·77-normal liege, verträglich sind, so stehen dagegen die Zahlen des Versuches 42 mit diesem in direktem Widerspruche. Denn hier hat eine 3·429-normale Lauge selbst nach 32 Tagen keine Zersetzung des Pirssonits bewirkt, obwohl hier ununterbrochen geschüttelt wurde, also die Bedingungen für das Erreichen des Gleichgewichtes viel günstiger liegen.

Vielleicht handelt es sich um das Ausbleiben der Umwandlung infolge des vollständigen Fehlens von $CaCO_3$-Keimen. Auch an Polymorphie des Pirssonits oder an das Bestehenbleiben einer weniger stabilen $CaCO_3$-Form könnte man denken.

B. Bildung des Doppelsalzes.

Ein Versuch (Nr. 43) wurde derart ausgeführt, daß 200·5 *g* 100prozentiges Natriumcarbonat gelöst, 10 *g* chemisch reines, kristallisiertes Chlorcalcium hinzugefügt und auf ein Liter aufgefüllt wurden. Der Kolben wurde 6 Tage unter öfterem Schütteln im Thermostaten belassen. Dann wurde gefunden: in der Lauge $e = 34 \cdot 68$ Zehnteläquivalente Na_2CO_3 im Liter (berechnetes spezifisches Gewicht 1·149), im Bodenkörper $a = 71 \cdot 5\,\%$ $CaCO_3$, $b = 17 \cdot 2\,\%$ Na_2CO_3. Daraus berechnet sich das Verhältnis $100\,b : a = 24$, Zusammensetzung des Bodenkörpers $x = 37\,\%$ $CaCO_3.Na_2CO_3.2aq$, $z = 7\,\%$ anhaftende Lauge, $u = 56\,\%$ $CaCO_3$.

Eine Lösung von 200·5 *g* Na_2CO_3 in einem Liter ist 3·78-normal. Durch den Zusatz des Chlorcalciums (0·18 Äquivalente) geht sie in eine 3·60 normale über, ist also schwächer als die Gleichgewichtslösung; daneben enthält sie allerdings 0·18 Äquivalente NaCl, was den Dissoziationsgrad des Na_2CO_3 ein wenig zurückdrängen kann. Durch die tatsächlich eingetretene Pirssonitbildung sinkt die Na_2CO_3-Konzentration noch weiter. Am wahrscheinlichsten ist, daß das zuerst ausfallende labile $CaCO_3$ in Pirssonit verwandelt wurde, der sich

dann wieder unter Bildung von stabilem $CaCO_3$ zersetzte. Daß die Zersetzung unvollständig blieb, entspricht den Beobachtungen der Tabelle V.

Versuche bei 80°.

A. Zersetzung des Doppelsalzes mit Sodalösung.

Bei den Versuchen 44 bis 48 trat in 2 bis 3 Tagen weitgehende Zersetzung des Pirssonits ein. Es wird also durch Sodalaugen bis mindestens 4·39-normal Zersetzung bewirkt. Andrerseits zeigte sich bei Versuch 49 neben 4·47-normaler Sodalösung bei 10tägiger Dauer keine deutliche Zersetzung. Daher ist die Gleichgewichtskonzentration der Sodalösung ungefähr 4·4-normal (bei 80° gemessen).

Hiemit stehen auch die Versuche mit größerer Sodakonzentration (mit einer Ausnahme) im Einklange. Denn bei keinem zeigt der Bodenkörper einen die Versuchsfehler übersteigenden $CaCO_3$-Gehalt. Auch nimmt der Gehalt der Sodalösung in der Regel nicht zu, sondern ab, entsprechend dem Umstande, daß die Konzentration der dem angewendeten Gaylussit anhaftenden Sodalösung kleiner war als die der zugesetzten Sodalösung. Nur bei Versuch 52 und 55 nahm die Konzentration der Sodalösung nicht unerheblich zu. Das dürfte darauf beruhen, daß der angewendete Gaylussit etwas auskristallisierte Soda enthielt.

Eine Ausnahme macht jedoch der Versuch Nr. 56, bei dem die Zahlen trotz 5·4-normaler Sodalösung eine sehr beträchtliche Zersetzung des Pirssonits anzeigen. Gerade mit Rücksicht darauf wurden die Versuche Nr. 50 bis 55 mit ähnlichen Sodakonzentrationen und Gaylussitproben verschiedener Darstellungen gemacht, ohne daß die Zersetzung hätte wiedergefunden werden können. Es kann daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß die Zahlen des Versuches Nr. 56 durch einen Versuchsfehler entstellt sind. Andernfalls müßte hier eine andere (und zwar stabilere) $CaCO_3$-Modifikation aufgetreten sein, für die die Gleichgewichtskonzentration bei oder oberhalb 5·4-normal liegt.

Tabelle VI.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche			Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche								
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge			Lauge		Bodenkörper			Berechnung des Bodenkörpers			
		Angewandte Kubikzentimeter	$^{n}/_{10}$ Äqu. Na_2CO_3 im Liter		$^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter Na_2CO_3	Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 2 aq	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$	Approximativer Gehalt an Kristallwassermolekeln
					e	f	a	b	$\frac{100\,b}{a}$	x	z	u	
44	3	40	—	2	16·60	1·053	63·2	13·1	21	26	22	52	—
45	3	40	—	2	28·16	1·107	71·4	8·4	12	13	21	66	—
46 [1]	5	38	38·34	3	42·55	1·173	71·9	7·6	11	7	24	69	—
47 [1]	5	38	44·25	3	43·35	1·176	46·3	35·3	76	76	9	15	2·0
48	3	40	38·34	2	43·87	1·177	72·7	6·8	9	10	21	69	—
49	3	40	44·17	10	44·66	1·181	41·0	40·7	99	90	6	4	—
50 [1]	5	38	53·06	3	46·85	1·191	39·0	39·3	101	84	12	4	2·1
51 [2]	5	40	—	8	50·00	1·204	38·2	40·2	107	88	10	2	2·8

52	5	35	47·23	10	50·39	1·205	38·8	40·7	105	88	10	2	
53	5	35	51·79	10	51·28	1·209	39·1	42·1	108	93	6	1	
54	5	35	53·06	10	52·64	1·215	38·3	41·6	109	89	10	1	
55	5	35	51·79	17	53·36	1·218	38·1	42·3	110	92	8	0	
56	3	40	48·70	2	53·95	1·220	69·4	12·2	17	17	21	· 62	
57 [2]	5	40	54·95	8	55·00	1·222	37·4	43·7	117	96	6	—2	
58	5	35	55·98	17	54·60	1·221	39·5	42·5	108	95	5	0	
59	5	35	55·98	10	55·96	1·228	39·4	40·4	102	87	10	3	
60 [2]	5	40	69·56	8	65·07	1·265	36·9	43·6	118	95	7	—2	1·55
61 [2]	5	40	74·40	8	72·18	1·293	35·8	41·0	115	84	15	1	2·4
62 [2]	5	40	78·36	8	76·98	1·311	32·3	41·0	128	81	20	—1	1·9
							34·4	42·0	122	84	16	0	1·8

[1] Temperaturschwankung $\pm 2·5°$; fortwährende Rührung.

[2] Bei diesen Versuchen betrug die Temperaturschwankung $\pm 1°$.

Die bei 60° beobachtete Anomalie, daß bei Anwendung verdünnterer Sodalösungen der $CaCO_3$-Gehalt des Bodenkörpers sich kontinuierlich mit der Endkonzentration der Lösung zu ändern scheint, ist bei 80° nicht deutlich hervorgetreten. Vielmehr trat schon bei kurzer Versuchsdauer immer eine weitgehende Zersetzung des Pirssonits ein, wenn die Anfangskonzentration der Sodalösung erheblich unter 4·4-normal lag.

Eine Entwässerung des Pirssonits wird durch die erhaltenen Zahlen selbst neben 7·7-normaler Sodalösung nicht angezeigt.

Bei den Versuchen 48 und 55 wurde auch der SiO_2-Gehalt des Bodenkörpers bestimmt und in beiden Fällen 0·16% gefunden. Es geht daraus hervor, daß eine erhebliche Störung der Versuche durch die Einwirkung der Sodalösung auf das Glas nicht erfolgt ist.

B. Bildung des Doppelsalzes aus Ätzkalk (Versuch 63).

Es wurde zu 1 *l* Sodalösung vom Titer 71·14 20 *g* CaO hinzugefügt und unter öfterem Schütteln 4 Tage im Thermostaten belassen. Dann gab die Analyse der Lauge: Na_2CO_3-Titer $e = 60·08$, NaHO-Titer $d = 10·67$, spezifisches Gewicht $f = 1·228$. Die Analyse des Bodenkörpers ergab $a = 41·5\%$ $CaCO_3$, $b = 36·5\%$ Na_2CO_3, $c = 32·8\%$ CO_2. Daraus berechnen sich $x = 73\%$ Pirssonit, $y = -2\%$ $Ca(OH)_2$, $z = 15\%$ Mutterlauge, $u = 14\%$ $CaCO_3$.

Der Versuch, welcher eigentlich in den nächsten Abschnitt gehört, zeigt, daß das Doppelsalz aus gebranntem Kalk und Sodalösung bei 80° mit beträchtlicher Geschwindigkeit entsteht.

Systeme aus $CaCO_3$, Na_2CO_3, NaOH und H_2O.

Das Gleichgewicht zwischen Calciumnatriumcarbonat, Calciumcarbonat und Sodalösung erfordert eine bestimmte Konzentration des undissoziierten Natriumcarbonats, beziehungsweise einen bestimmten Wert des Ionenproduktes. Da nun gleichionige Zusätze die Dissoziation zurückdrängen, muß die Gleichgewichtskonzentration der Sodalösung durch Ätznatronzusatz nach unten verschoben werden. Die Versuche zeigen in der Tat, daß dies in hohem Maße der Fall ist.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei Kellertemperatur.

Tabelle VII.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche					Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche											
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge					Lauge				Bodenkörper				Berechnung des Bodenkörpers			
		Angewandte Kubikzentimeter	Titer $^n/_{10}$ Äqu. im Liter				Titer $^n/_{10}$ Äqu. im Liter			Spez. Gew.	Ca CO_3	Na_2CO_3	CO_2	Na_2CO_3 zu Ca CO_2	Ca CO_3 Na_2CO_3 5 aq	$Ca(OH)_2$	Anhaft. Lauge	Ca CO_3
			Gesamt-	NaOH	Na_2CO_3		Gesamt-	NaOH	Na_2CO_3									
							$d+e$	d	e	f	a	b	c	$\frac{100\,b}{a}$	x	y	z	u
64	5	35	22·33	19·96	2·37	28	23·07	17·09	5·98	1·115	31·8	33·5	27·1	105	91	1	8	0
65	5	35	25·00	18·77	6·23	28	25·10	17·29	7·81	1·124	30·4	32·6	26·7	107	87	0	12	1

Die Temperatur (6 bis 10°) zeigte bei diesen Versuchen größere Schwankungen. Die Versuche zeigen, daß in einer für Ätznatron ungefähr 1·7-normalen Lösung schon die Sodanormalität 0·6 genügt, um die Zersetzung des Gaylussits zu verhindern.

Eine Bildung von Ätzkalk war bei den angewendeten Konzentrationen nicht nachweisbar und ebensowenig eine Wasserabspaltung aus Gaylussit bei dem Gesamttiter 25. Denn die Rechnung des Versuches 65 für Pirssonit gibt 66% Pirssonit, —1% $Ca(OH)_2$, 30% Lauge, 5% CaCO_3, also Zahlen, die weniger wahrscheinlich sind als die in die Tabelle aufgenommenen, für Gaylussit berechneten.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei 60°.

Tabelle VIII.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche					Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche												
	Angewandte Gramm Doppelsalz	Lauge					Lauge				Bodenkörper				Berechnung des Bodenkörpers				
		Angewandte Kubikzentimeter	Titer $^n/_{10}$ Äqu. im Liter				Titer $^n/_{10}$ Äqu. im Liter			Spez. Gew.	$CaCO_3$	Na_2CO_3	CO_2	Na_2CO_3 zu $CaCO_3$	$CaCO_3$ Na_2CO_3 2 aq	$Ca(OH)_2$	Anhaft. Lauge	$CaCO_3$
			Gesamt-	NaOH	Na_2CO_3		Gesamt-	NaOH	Na_2CO_3									
							$d+e$	d	e	f	a	b	c	$\frac{100\,b}{a}$	x	y	z	u
66	5	45	34·88	19·07	15·81	21	38·24	17·79	20·45	1·147	36·6	24·9	19·1	64	40	11	42	7
67	5	45	39·72	19·07	20·65	21	40·56	18·28	22·28	1·157	32·8	35·4	23·4	108	68	8	30	—6
68	5	45	44·22	20·06	24·16	21	45·11	20·36	24·75	1·173	38·0	42·0	29·2	116	90	8	11	—9
69	5	45	50·74	19·36	31·47	21	50·40	19·96	30·43	1·196	40·2	41·6	31·9	103	91	5	8	—4
70	5	45	56·91	20·55	36·36	21	55·04	20·45	34·59	1·215	38·5	41·3	32·5	107	89	2	10	—1
71	5	45	60·77	19·17	41·60	21	61·33	19·73	41·60	1·23	37·3	42·0	—	113	89	—	10·5	0·5

72[1]	5	35	44·66	19·27	25·39	a) 8	43·57	17·58	26·00	1·170	40·3	43·0	34·3	107	96	—2	4	—2
						b) 16	44·17	18·33	25·84	1·171	39·2	42·3	32·2	108	93	4	7	—4
						c) 32	44·27	17·19	27·07	1·174	31·3	36·9	25·8	118	70	—2	28	4
73	5	40	48·7	39·5	9·2	a) 9	49·40	36·41	12·99	1·176	34·8	35·6	24·5	102	67	6	28	—1
						b) 16	49·21	34·59	14·62	1·177	34·3	34·7	21·9	101	63	9	32	—4

[1] Fortwährend mechanisch geschüttelt.

Die Versuche mit den sodaärmsten Lösungen geben bei der Berechnung bis 11% Ätzkalk. Da wegen der Lage des betreffenden Gleichgewichtes Kaustizierung ausgeschlossen ist, rührt die Erscheinung ebenso wie das entsprechende Ansteigen des Na_2CO_3-Titers von der SiO_2-Aufnahme aus dem Glase her, wobei sich Kalk- oder Kalknatronsilikate bilden; die teilweise Zersetzung des $CaCO_3$ durch die Kieselsäure liefert die Kohlensäure zur Umwandlung von $NaOH$ in Na_2CO_3. Dementsprechend wurden bei den Versuchen 73*a* und 73*b* 4·6 und 5·0% SiO_2 im Bodenkörper gefunden. Es ist bemerkenswert, daß bei ungefähr gleichem NaHO-Gehalt, aber größerem Na_2CO_3-Gehalt die Störungen durch SiO_2-Aufnahme unmerklich werden; das beruht wohl auf Zersetzung des Kalksilikats durch Sodalösung. Nachdem somit der errechnete $Ca(OH)_2$-Gehalt ein scheinbarer (auf der Nichtberücksichtigung der Kieselsäure beruhender) ist, kommt die Annahme des Auftretens basischer Calciumnatriumcarbonate nicht in Betracht.

Aus den von dieser Störung freien Versuchen 69 bis 72 folgt, daß schon 2·6-normale Na_2CO_3-Lösung keine Zersetzung des Pirssonits bewirkt, wenn sie daneben für NaHO 1·8-normal, im ganzen also 4·4-normal ist.

Die Versuche 67, 68 und 73 machen es immerhin wahrscheinlich, daß auch bei folgenden Normalitäten keine Zersetzung eintritt:

Gesamtnormalität........	4·056	4·921	4·940
Normalität für NaHO	1·828	3·459	3·641
» » Na_2CO_3 ...	2·228	1·462	1·299

Ob bei Versuch 66 Zersetzung eingetreten ist, bleibt dahingestellt.

Eine Wasserabspaltung aus dem Pirssonit wurde bis zur Gesamtnormalität 6·1 nicht beobachtet.

Berechnet man den Versuch mit der konzentriertesten Lauge (71) auf Pirssonit und wasserfreies Doppelsalz, so erhält man für den Bodenkörper 94% Pirssonit, —3% wasserfreies Doppelsalz und 9% Mutterlauge. Das steht nicht ohne weiteres im Einklange mit der früher erwähnten Entwässerung des Pirssonits durch reine Sodalösung. Man könnte daher zu der Annahme

geführt werden, daß eine ätznatronhaltige Lösung nicht entwässert bei Normalitäten, die bei reiner Sodalösung zur Entwässerung ausreichend sind. Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn dann müßte bei gleicher Normalität eine ätznatronhaltige Lösung eine höhere Dampfspannung und eine geringere Molkonzentration haben als eine reine Sodalösung, während man eher das Umgekehrte erwarten sollte. Dementsprechend ergeben auch die Versuche von Tammann[1] über die Dampfspannung von Na_2CO_3- und NaOH-Lösungen bei 100° für NaOH-Lösungen kleinere Dampfspannung als für gleichnormale Na_2CO_3-Lösungen.

Zersetzung des Doppelsalzes mit Soda und Ätznatronlauge bei 80°.

Das Ergebnis (siehe Tabelle IX) ist unzweideutig. Schon 2·87-normale Sodalösung wirkt auf Pirssonit nicht ein, wenn sie zugleich für NaHO 1·9-normal ist.

Eine Entwässerung des Pirssonits ist bis zur Gesamtnormalität 6·37 nicht bemerkbar.

Einige Versuche mit ätznatronreicheren Lösungen wurden in gleicher Weise angestellt. Ich teile sie nicht mit, da sich hiebei die Kieselsäureaufnahme aus dem Glas störend bemerkbar machte. Die Bodenkörper enthielten 5 bis 11% SiO_2,[2] die Lösung bis ungefähr 2% (1/3 Mol SiO_2 im Liter). Die Berechnung wurde ohne und mit Berücksichtigung des SiO_2-Gehaltes durchgeführt, wobei SiO_2 im Bodenkörper als $CaSiO_3$ (Wollastonit) oder $CaSiO_3 . 2 H_2O$ (Plombierit) angenommen wurde. Es ergab sich übereinstimmend, daß noch neben 5·00-normaler Lösung mit 3·53 Äqu. NaHO und 1·47 Äqu. Na_2CO_3 teilweise Zersetzung des Pirssonits eintrat. Dagegen scheint neben ungefähr 5·3-normaler Lösung mit 3·3 Äqu. NaHO und 2·0 Äqu. Na_2CO_3 die Zersetzung auszubleiben.[3]

---

[1] Z. f. physik. Chem., *2*, 42 (1888).

[2] Über Bildung von Kalksilikat auf nassem Wege vergl. Jordis und Kanter, Z. f. anorg. Chem., *35*, 85 (1903).

[3] Würde man die Bildung eines Kalknatronsilikats anzunehmen haben, so würde die Rechnung im allgemeinen weitergehende Zersetzung anzeigen und demgemäß das Unzersetztbleiben im letzteren Falle etwas zweifelhaft werden.

Tabelle IX.

Versuchsnummer	Vor dem Versuche: Angewandte Gramm Doppelsalz	Vor dem Versuche: Lauge: Angewandte Kubikzentimeter	Vor dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: Gesamt-	Vor dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: NaOH	Vor dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: Na_2CO_3	Versuchsdauer (Tage)	Nach dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: Gesamt- $d+e$	Nach dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: NaOH d	Nach dem Versuche: Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter: Na_2CO_3 e	Nach dem Versuche: Lauge: Spez. Gew. f	Nach dem Versuche: Bodenkörper: $CaCO_3$ a	Nach dem Versuche: Bodenkörper: Na_2CO_3 b	Nach dem Versuche: Bodenkörper: CO_2 c	Nach dem Versuche: Bodenkörper: Na_2CO_3 zu $CaCO_3$ $\frac{100\,b}{a}$	Berechnung des Bodenkörpers: $CaCO_3\,Na_2CO_3\,2\,aq$ x	Berechnung des Bodenkörpers: $Ca(OH)_2$ y	Berechnung des Bodenkörpers: Anhaft. Lauge z	Berechnung des Bodenkörpers: $CaCO_3$ u
74	5	40	46·24	19·66	26·58	8	47·68	18·97	28·71	1·174	38·0	39·2	30·0	103	82	4	15	—1
75	5	40	58·89	20·35	38·54	8	58·50	19·37	39·13	1·218	35·1	40·4	30·8	115	82	1	17	0
76	5	40	58·89	20·35	38·54	8	59 44	19·52	39·92	1·222	{ 33·4	37·3	27·9	111	69	3	27	1
											{ 32·1	39·2	27·9	122	75	2	25	—2
77	5	40	52·37	20·75	31·62	8	63·69	23·67	40·02	1·234	36·6	40·7	32·1	111	84	1	14	1

Das in der Lösung enthaltene Natriumsilikat ist hiebei als NaHO bestimmt worden. Denn ein besonderer Versuch lehrte, daß bei Anwendung der Winkler'schen Methode auf Na_2CO_3-haltige Wasserglaslösungen das Natriumsilikat fast vollständig als Ätznatron gefunden wird. Die wirkliche NaHO-Konzentration kann erheblich (bis um 0·8 Äqu. im Liter) kleiner sein als die angegebene, da in diesen konzentrierten Lösungen das Natriumsilikat jedenfalls nur sehr unvollständig hydrolysiert ist;[1] die wirkliche Na_2CO_3-Konzentration wird dagegen nur wenig kleiner sein als die angegebene. Demgemäß kann schätzungsweise vermutet werden, daß Lösungen, die für NaHO 2·8-normal, Na_2CO_3 1·4-normal, Na_2SiO_3 0·8-normal sind, Pirssonit noch zersetzen, dagegen nicht Lösungen, deren Normalität für NaHO 2·6, Na_2CO_3 2·0, Na_2SiO_3 0·7 ist.

Einfluß des Kieselsäuregehaltes auf die Titrationen nach Winkler.

Es wurden vermischt 75 *cm*³ einer SiO_2-freien 4·74-normalen Lauge, die für NaHO 3·52-normal, für Na_2CO_3 1·22-normal war, und 5 *cm*³ einer Wasserglaslösung, die sich bei der Titration mit Methylorange als 3·23-normal erwies und im Liter 5·207 Mole SiO_2 sowie 0·0091 Mole CO_2 enthielt.

Das Gemisch war bei der Titration im ganzen 4·66-normal, und zwar (nach Winkler bestimmt) für NaHO 3·47-normal, für Na_2CO_3 1·19-normal. Unter der Annahme, daß das Natriumsilikat als NaHO gefunden wird, berechnen sich aus der Zusammensetzung der ungemischten Lösung für das Gemisch folgende Normalitäten: NaHO 3·50, Na_2CO_3 1·15, zusammen 4·65.

Es wird also tatsächlich fast das ganze Natriumsilikat als NaHO gefunden, so daß die Bestimmung des Na_2CO_3 nur um ein geringes zu hoch ausfällt.

---

[1] Über die Konstitution der Natriumsilikatlösungen vergl. Kohlrausch, Z. f. physik. Chem., *12*, 773 (1893).

Anhang über die Existenz von Verbindungen zwischen $Ca(OH)_2$ und NaHO.

Der Natronkalk wird gewöhnlich als ein Gemenge betrachtet.[1] Es war aber nicht ausgeschlossen, daß unlösliche Doppelverbindungen von NaOH und $Ca(OH)_2$ existieren. Um solche aufzufinden, wurden Ätznatronlaugen mit Ätzkalk, beziehungsweise gelöschtem Kalk, beziehungsweise mit Chlorcalciumlaugen zusammengebracht.

Tabelle I. Versuche in wässeriger Lösung.

Versuchsnummer	Ausgangsmaterial	Temperatur	Versuchsdauer (Tage)	Lauge: Titer $^{n}/_{10}$ Äqu. im Liter			Lauge: Spez. Gew.	Bodenkörper: Prozente $Ca(OH)_2$	Bodenkörper: Prozente NaOH	Bodenkörper: Anhaftende Lauge	
				Gesamt-	NaOH	Na_2CO_3				Prozente	Berechn. NaOH
				$d+e$	d	e	f	g	h	$100-g$	Formel I
1	5 *g* gelöschter Kalk, 40 *cm*³ Lauge	Zimmer	14	33·20	32·90	0·30	1·132	72·39	6·05	27·61	3·28
2	5 *g* Ätzkalk, 40 *cm*³ Lauge	»	14	56·52	56·04	0·48	1·251	58·71	8·83	41·29	7·49
3	$CaCl_2$-Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	»	14	49·80	49·20	0·60	1·221	74·86	4·73	25·14	4·53
4	5 *g* Ätzkalk, 40 *cm*³ Lauge	60°	8	136·0	133·5	2·5	1·6	37·56	22·80	62·44[1]	21·23

5	$CaCl_2$-Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	60°	8	98·0	96·0	2·0	1·4	31·71	13·02	68 29[2]	19·13
6	$CaCl_2$-Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	80°	8	66·89	66·59	0·3	1·297	56·70	8·38	43·30	8·94

Tabelle II. Versuche in 96prozentiger alkoholischer Lösung.

Versuchsnummer	Ausgangsmaterial	Temperatur	Versuchsdauer (Tage)	Lauge				Bodenkörper			Berechnung	
				Titer $^n/_{10}$ Äqu. im Liter			Spez. Gew.	Prozente $Ca(OH)_2$	Prozente NaCl	Prozente NaOH	Anhaftende Lauge	Berechn. NaOH
				Gesamt.	NaOH	Na_2CO_3						
				$d+e$	d	e	f	g	i	h	$100-g-i$	Formel II
7	$CaCl_2$-Lauge, spez. Gew. 1·13; 1 Vol. NaOH-Lauge 10 Vol.	Zimmer	8	42·0	—	—	1·14	35·54	50·97	4·87	13·49	1·99
8	Dasselbe	60°	8	33·5	33·0	0·5	1·132	26·08	46·88	3·10	27·04	3·20

[1] Vergl. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, Leipzig, 1900, p. 521.

[2] Die Zahlen sind nicht unmöglich, weil der Bodenkörper auch nach dem Abpressen sehr feucht war.

Im Bodenkörper wurde am Ende des Versuches Ca und Na bestimmt und bei den Versuchen in wässeriger Lösung als $Ca(OH)_2$,[1] beziehungsweise NaOH berechnet. Aus der anhaftenden Lauge, deren Konzentration bekannt war, konnte das Ätznatron leicht berechnet werden nach der Formel I

$$\frac{(100-g)(d+e).40}{100^2 f},$$

wo g der Prozentgehalt des Bodenkörpers an $Ca(OH)_2$ ist und stimmen diese berechneten Zahlen einigermaßen mit dem Gesamtgehalt an Ätznatron im Bodenkörper überein.

Für die Versuche mit $CaCl_2$ ist diese Berechnung insofern unrichtig, als der Gehalt der Lösung an NaCl vernachlässigt wird. Der berechnete Natrongehalt der anhaftenden Mutterlauge ist also zu niedrig; um so weniger ist es möglich, an $Ca(OH)_2$ gebundenes Natron anzunehmen.

Bei den Versuchen Nr. 7 und 8, welche in zirka 96prozentiger alkoholischer Lösung durchgeführt wurden, mußte im Bodenkörper das ausgefallene NaCl abgezogen werden. Es wurden Ca, Na und Cl im Bodenkörper bestimmt. Das Ca wurde als $Ca(OH)_2$ gerechnet, das Cl als NaCl und der noch bleibende Na-Überschuß als NaOH. Ist h der Prozentgehalt an NaOH, i der an NaCl, so soll $h = \frac{(100-g-i)(d+e).40}{100^2 f}$ (Formel II) sein, wenn kein NaOH an $Ca(OH)_2$ gebunden ist. In der Tat besteht in einem Falle diese Übereinstimmung, während im zweiten Falle ein Überschuß des NaOH-Gehaltes des feuchten Bodenkörpers über den NaOH-Gehalt der Lauge zwar vorhanden, aber viel zu gering ist, um die Annahme eines Calciumnatriumhydroxydes zu rechtfertigen.

Die Versuche zeigen somit, daß solche unlösliche Doppelverbindungen innerhalb der von mir untersuchten Grenzen nicht nachweisbar sind.

---

[1] Der geringe Na_2CO_3-Gehalt der Lösung kann nicht zur Bildung von $CaCO_3$ Veranlassung geben, da er unter dem Werte für das Kaustizierungsgleichgewicht liegt.

Über die Veresterung von Dioxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Den Einfluß eines zweiten, gleichen Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeit von substituierten Benzoesäuren habe ich vor kurzem bei zwei Dinitrobenzoesäuren[1] untersucht und dort gezeigt, daß der zweite Substituent die Veresterungsgeschwindigkeit stärker verzögert als der erste.

Nicht so einfach wie bei der Nitrogruppe liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe; denn während der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Benzoesäure durch die erstere Gruppe in jeder Stellung eine Verkleinerung der Veresterungsgeschwindigkeit zur Folge hat, wirkt der Eintritt von Hydroxyl nur in Ortho- und Parastellung in diesem Sinne, während die Substitution in Metastellung umgekehrt eine Vergrößerung der Veresterungsgeschwindigkeit bewirkt.[2]

Für die untersuchten Dioxybenzoesäuren (1, 2, 4; 1, 3, 4; 1, 3, 5) läßt sich nun sagen, daß in Stellungen zum Carboxyl (*o*, *p*), in denen der Eintritt der ersten Hydroxylgruppe bereits verzögernd wirkte, der Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe eine verhältnismäßig noch größere Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, während der Eintritt eines zweiten Hydroxyls in Metastellung im allgemeinen eine verhältnismäßig geringere Beschleunigung als der des ersten bewirkt.

---

[1] Vergl. A. Kailan: »Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren«; Monatshefte für Chemie, 1907 (im Druck).

[2] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. II b, p. 55, 1907.

Die Versuchsanordnung und Bedeutung der Buchstaben bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen ist die gleiche wie bei meinen früheren analogen Untersuchungen. Die Titrationen wurden durchgehends mit Rosolsäure als Indikator ausgeführt.

1, 3, 5-Dioxybenzoesäure.

(α-Resorcylsäure.)

Entsprechend der großen Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure wurden hier keine Korrekturen wegen Chloräthylbildung angebracht. Die berechneten Größen sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt.

11·6979 *g* (reduziert auf den luftleeren Raum) der aus Wasser umkristallisierten lufttrockenen α-Resorcylsäure verloren beim Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz 1·5656 *g* = 13·384 Prozent, entsprechend 1·321 Molen H_2O;[1] 0·5239 *g* (reduziert auf den luftleeren Raum) der so getrockneten Substanz verbrauchten 32·92 cm^3 einer 0·1032 normalen Barytlauge (ber. 32·95).

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$c = 0·6517$; $A = 0·0958$; $C = 31·38$; $a = 4·61$.

$$d\frac{25°}{40} = 0·78528$$

$w_0 = 0·009$; $w_m = 0·036$.

t	$(a-x)$	k	k/c
0·15	4·53	—	—
4·20	3·10	0·0410	0·0630
4·40	3·05	0 0408	0·0626
6·05	2·72	0·0379	0·0581
11·20	1·62	0·0406	0·0623
11·30	1·59	0·0409	0·0628
21·20	0·71	0·0383	0·0588
	Mittelwerte...	0·0399	0·0613

k ber. = 0·03970;

$f\,\%_0 = +0·50$; $v = 0·043$.

[1] Böttinger (Ber. der Deutschen chem. Ges., *8*, 374) gibt 1 1/2 Mole Kristallwasser an.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6513;\ A = 0 \cdot 0957;\ C = 31 \cdot 36;\ a = 4 \cdot 61.$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 035.$

t	$a-x$	k	k/c
0·15	4·58	—	—
2·65	3·61	0·0401	0·0615
3·13	3·47	0·0394	0·0605
7·95	2·26	0·0389	0·0599
8·05	2·21	0·0397	0·0609
18·47	0·91	0·0382	0·0586
Mittelwerte...		0·0391	0·0600

k ber. $= 0 \cdot 03973;$

$f\,\% = -1 \cdot 61;\ v = 0 \cdot 14.$

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3255;\ A = 0 \cdot 0957;\ C = 15 \cdot 67;\ a = 4 \cdot 61;$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$m_m = 0 \cdot 040.$

t	$a-x$	k	k/c
0·45	4·57	—	—
3·82	3·80	0·0219	0·0672
8·33	3·01	0·0222	0·0682
20·67	1·66	0·0214	0·0659
20·78	1·63	0·0217	0·0667
27·45	1·23	0·0209	0·0642
43·05	0·60	0·0206	0·0633
43·10	0·61	0·0204	0·0626
Mittelwerte...		0·0213	0·0655

k ber. $= 0 \cdot 02157;$

$f\,\% = -1 \cdot 27;\ v = 0 \cdot 108.$

Nr. 4.

$c = 0\cdot3254$; $A = 0\cdot0956$; $C = 15\cdot67$; $a = 4\cdot60$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot040$.

t	$a-x$	k	k/c
0·5	4·56	—	—
3·70	3·79	0·0229	0·0703
8·20	2·98	0·0231	0·0708
18·85	1·97	0·0218	0·0670
25·55	1·30	0·0215	0·0661
25·62	1·27	0·0218	0·0671
46·05	0·53	0·0204	0·0627
46·10	0·49	0·0211	0·0649
Mittelwerte...		$0\cdot0217_5$	0·0668

k ber. $= 0\cdot02156$;

$f\,\% = 0\cdot87$; $v = 0\cdot074$.

Nr. 5.

$c = 0\cdot1620$; $A = 0\cdot0958$; $C = 7\cdot80$; $a = 4\cdot61$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot041$.

t	$a-x$	k	k/c
0·4	4·55	—	—
8·46	3·62	0.01243	0·0768
20·77	2·60	0·01198	0·0740
25·90	2·28	0·01181	0·0730
50·77	1·26	0·01110	0·0685
50·82	1·27	0·01102	0·0681
67·85	0·89	0·01053	0·0650
67·90	0·86	0·01074	0·0663
Mittelwerte...		0 01121	0·0692

k ber. $= 0\cdot01130$;

$f\,\% = -0\cdot80$; $v = 0\cdot068$.

Nr. 6.

$v = 0\cdot1620$; $A = 0\cdot0958$; $C = 7\cdot80$; $a = 4\cdot61$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot041$.

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·45	4·56	4·55	+0·01	—	—
8·60	3·60	3·60	±0·00	0·01251	0·0772
20·65	2·60	2·62	—0·02	0·01205	0·0744
27·30	2·23	2·23	±0·00	0·01156	0·0714
50·80	1·27	1·30	—0·03	0·01102	0·0681
50·95	1·27	1·30	—0·03	0·01100	0·0679
67·65	0·88	0·95	—0·07	0·01063	0·0656
67·70	0·87	0·91	—0·04	0·01070	0·0661
			Mittelwerte...	0·01126	0·0694

k ber. $= 0\cdot01130$;

$f\,\% = -0\cdot36$; $v = 0\cdot030$.

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

c	0·1620	0·1620	0·3254	0·3255	0·6513	0·6517
$10^4 . \frac{k}{c}$	694	692	668	655	600	613
$10^3 . w_m$	41	41	40	40	35	36

Obige Werte von k/c weisen einen deutlichen Gang in dem Sinne auf, daß die Veresterungsgeschwindigkeit langsamer als die Chlorwasserstoffkonzentration wächst. Der gleiche Gang zeigte sich auch, obgleich weniger ausgeprägt, bei der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure[1] bei jenen Versuchen, die sich auf ähnliche kleine mittlere Wasserkonzentrationen wie die obigen Versuchsreihen bezogen.

---

[1] L. c.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$w_o = 0·302.$

Nr. 1.

$c = 0·6523;\ A = 0·0959;\ C = 31·41;\ a = 4·62;$
$w_m = 0·330.$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·5	4·48	4·47	+0·01	—	—
3·50	3·72	3·71	+0·01	0·0268	0·0410
8·50	2·80	2·75	+0·05	0·0255	0·0391
8·60	2·76	2·73	+0·03	0·0260	0·0398
19·50	1·44	1·44	±0·00	0·0259	0·0398
19·62	1·45	1·43	+0·02	0·0256	0·0393
26·20	1·10	0·97	+0·13	0·0238	0·0365
			Mittelwerte...	0·0254	0·0389

k ber. $= 0·02612;$

$f\% = -2·83;\ v = 0·24.$

Nr. 2.

$c = 0·3255;\ A = 0·0957;\ C = 15·67;\ a = 4·61;$
$w_m = 0·332.$

t	$a-x$	k	k/c
0·3	4·57	—	—
7·70	3·78	0·01115	0·0343
19·30	2·83	0·01096	0·0337
25·00	2·44	0·01104	0·0339
44·85	1·55	0·01055	0·0324
44·95	1·58	0·01034	0·0318
66·50	0·97	0·01017	0·0313
66·56	0·98	0·01010	0·0310
	Mittelwerte...	0·01052	0·0323

k ber. $= 0·01042;$

$f\% = +0·95;\ v = 0·081.$

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1618;\ A = 0 \cdot 0957;\ C = 7 \cdot 79;\ a = 4 \cdot 61;$

$w_m = 0 \cdot 329.$

t	$a-x$	k	k/c
0·5	4·59	—	—
19·70	3·73	0·00466	0·0288
45·15	2·94	0·00432	0·0267
66·55	2·34	0·00442	0·0273
91·95	1·89	0·00421	0·0260
114·5	1·55	0·00413	0·0256
163·3	0·92	0·00429	0·0265
	Mittelwerte...	0·00427	0·0264

k ber. $= 0 \cdot 004248;$

$f\,\% = +0 \cdot 52;\ v = 0 \cdot 044.$

Tabelle III.

$w_o = 0 \cdot 647.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6638;\ A = 0 \cdot 1012;\ C = 31 \cdot 98;\ a = 4 \cdot 87;$

$w_m = 0 \cdot 680.$

t	$a-x$	k	k/c
0·2	4·78	—	—
6·50	3·76	0·0173	0·0260
22·30	2·07	0·0167	0·0251
23·65	1·98	0·0165	0·0249
25·50	1·81	0·0169	0·0254
46·55	0·87	0·0161	0·0242
46·75	0·85	0·0162	0·0244
	Mittelwerte...	$0 \cdot 0164_8$	0·0249

k ber. $= 0 \cdot 0159_4;$

$f\,\% = +2 \cdot 92 \quad v = 0 \cdot 26.$

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3323$; $A = 0 \cdot 1013$; $C = 16 \cdot 00$; $a = 4 \cdot 88$;

$w_m = 0 \cdot 678$.

t	$(a-x)$	k	k/c
0·2	4·85	—	—
22·10	3·63	0·00580	0·0174
47·15	2·65	0·00562	0·0169
70·00	2·01	0·00550	0·0167
71·70	1·95	0·00555	0·0167
94·90	1·46	0·00552	0·0166
119·4	1·15	0·00525	0·0158
	Mittelwerte...	0·00550	0·0165

k ber. $= 0 \cdot 00551$;

$f\,\% = -0 \cdot 18$; $v = 0 \cdot 016$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1649$; $A = 0 \cdot 1011$; $C = 7 \cdot 94$; $a = 4 \cdot 87$.

$w_m = 0 \cdot 674$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0·20	4·82	4·87	—0·05	—	—
46·7	3·80	3·84	—0·04	0·00231	0·0140
94·8	2·98	3·01	+0·03	0·00225	0·0136
119·1	2·70	2·71	—0·01	0·00215	0·0130
172·0	2·14	2·11	+0·03	0·00208	0·0126
172·2	2·12	2·11	+0·01	0·00210	0·0127
266·9	1·40	1·33	+0·07	0·00203	0·0123
			Mittelwerte...	0·00212	0·0128

k ber. $= 0 \cdot 002109$;

$f\,\% = +0 \cdot 52$; $v = 0 \cdot 046$.

Tabelle IV.

$w_o = 1 \cdot 265$ bis $1 \cdot 267$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6638$; $A = 0 \cdot 1012$; $C = 31 \cdot 98$; $a = 4 \cdot 87$;

$w_o = 1 \cdot 265$; $w_m = 1 \cdot 294$.

				10^5			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c	k[1]	k/c[1]
0·27	4·78	4·85	—0·07	—	—	—	—
22·25	3·22	3·31	—0·09	808	1216	780	1176
24·90	3·13	3·16	—0·03	771	1162	747	1125
47·35	2·16	2·16	±0·00	746	1124	733	1104
47·55	2·14	2·16	—0·02	751	1132	738	1112
70·10	1·58	1·47	+0·09	697	1051	688	1037
95·45	1·10	0·95	+0·15	678	1021	670	1010
			Mittelwerte...	735	1107	721	1086

k ber. $= 0 \cdot 007435$;

$f\,^0/_0 = -1 \cdot 16$ $(-3 \cdot 12)$;[1] $v = 0 \cdot 104$ $(0 \cdot 280)$.[1]

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3323$; $A = 0 \cdot 1013$; $C = 16 \cdot 00$; $a = 4 \cdot 88$;

$w_o = 1 \cdot 267$; w_m $1 \cdot 295$.

				10^5			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c	k[2]	k/c[2]
0·35	4·82	4·87	—0·05	—	—	—	—
22·3	4·26	4·31	—0·05	263	791	244	734
47·6	3·68	3·75	—0·07	257	773	248	746
95·85	2·89	2·89	±0·00	237	713	233	700
172·8	1·93	1·90	+0·03	233	701	231	694
172·9	1·96	1·90	+0·06	229	689	226	681
237·6	1·45	1·34	+0·11	222	669	220	662
			Mittelwerte...	232	700	228	688

k ber. $= 0 \cdot 002365$;

$f\,^0/_0 = -1 \cdot 94$ $(3 \cdot 73)$;[2] $v = 0 \cdot 17$ $(0 \cdot 33)$.[2]

---

[1] Von $t = 0 \cdot 27$; $a - x = 4 \cdot 78$ ab gerechnet.

[2] Von $t = 0 \cdot 35$; $a - x = 4 \cdot 82$ ab gerechnet.

Nr. 3.

$c = 0\cdot1650;\ A = 0\cdot1012;\ C = 7\cdot95;\ a = 4\cdot87;$

$w_o = 1\cdot266;\ w_m = 1\cdot292.$

t	$(a-x)$	10^5 k	k/c	k^1	k/c^1
0·27	4·81	—	—	—	—
47·2	4·36	102·3	620	90·8	550
119·2	3·75	95·5	579	90·9	551
237·0	2·88	96·1	584	94·1	570
388·5	2·08	95·2	577	93·8	568
388·6	2·12	93·0	564	91·6	555
490·1	1·72	92·3	559	91·2	553
	Mittelwerte...	94·4	572	92·5	560

k ber. $= 0\cdot000932$;
$f\,\% = +1\cdot27\ (-0\cdot76)$;[1] $v = 0\cdot114\ (0\cdot068)$.[1]

Die Zahlen zeigen, daß trotz des etwas abweichenden Verhaltens in wasserarmem Alkohol, in wasserreicherem Alkohol die Geschwindigkeitskonstanten wieder, wie bei allen übrigen bisher untersuchten Säuren, rascher wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen

$w_m = 0\cdot329$ bis $0\cdot332$

c	0·1618	0·3255	0·6523
$10^4.k/c$	264	323	389

$w_m = 0\cdot674$ bis $0\cdot680$

c	0·1649	0·3323	0·6638
$10^4.k/c$	128	165	249

$w_m = 1\cdot292$ bis $1\cdot295$

c	0·1650	0·3323	0·6638
$10^5.k/c$	572	700	1107

---

[1] Von $t = 0\cdot27$; $a - x = 4\cdot81$ ab gerechnet.

3. Versuch über die Verseifung des 1, 3, 5-Dioxybenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Nachstehend führe ich noch einen über die Verseifung des α-Resorcylsäureäthylesters in wasserreicherer alkoholischer Salzsäure angestellten Versuch an. Der Farbenumschlag bei den Titrationen war ziemlich unscharf.

Tabelle V.

$c = 0 \cdot 6650$; $E = 0 \cdot 0452$; $C = 38 \cdot 72$; $e = 2 \cdot 63$;
$w_0 = 1 \cdot 259$.

t	C gef. (acidimetrisch bestimmt)	C ber.
0·2	38·7	38·72
142·2	38·7	38·65
405·1	38·5	38·54
602·9	38 5	38·47
668·9	38·4	38·44
765·8	38·4	38·41
837·6	38·3	38·37

Die Übereinstimmung von C ber. und C gef. zeigt, daß keine Verseifung stattfindet.[1]

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit lassen sich wieder durch eine ähnliche Formel wie bei den früher

---

[1] Die Volhard'sche Chlorbestimmung ergab nach 838^h $C = 38 \cdot 0$; dieser Wert ist aber sicher zu nieder, da bereits beim Zusatz der Eisen-Alaunlösung zur Resorcylsäurelösung Bräunung eintrat, so daß dann mit der Rhodanlösung bis zu sehr deutlicher Rötung titriert werden mußte, also bestimmt zu viel Rhodan zugesetzt wurde. Die Übereinstimmung mit C ber. kann daher als innerhalb dieser großen Versuchsfehler noch hinreichend bezeichnet werden; daraus folgt, daß auch keine nennenswerte Verseifung durch Bildung von Chloräthyl aus dem Ester eintrat.

untersuchten Säuren als Funktionen vom Wassergehalt des Alkohols und der Salzsäurekonzentration darstellen.

$$\frac{1}{k} = 5\cdot25 + \frac{12\cdot83}{c} - \frac{0\cdot3375}{c^2} +$$

$$+ \left(-23\cdot43 + \frac{20\cdot63}{c} + \frac{8\cdot018}{c^2}\right) w +$$

$$+ \left(-63\cdot97 + \frac{77\cdot73}{c} - \frac{3\cdot083}{c^2}\right) w^2.$$

k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen.

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot01$ und $1\cdot3$ und für HCl-Konzentrationen von $c = 0\cdot16$ bis $0\cdot66$.

Die Prüfung, wie weit die Formel die Versuche darstellt, geschah in der gleichen Weise wie in den früheren analogen Fällen. Auch hier sind die berechneten Größen (k, $f\,\%_0$ und v sowie die Werte für $(a-x)$ in jenen Fällen, wo eine Rückrechnung aus den bei der Benzoesäure[1] besprochenen Gründen wünschenswert war) bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angeführt. Man ersieht daraus, daß die Formel die Versuche gut darstellt.

5. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nachstehend gebe ich noch die Berechnung eines Versuches mit größerer α-Resorcylsäurekonzentration. Die Rückrechnung der $a-x$ geschah in der bei der Benzoesäure besprochenen Weise.

Der Farbenumschlag bei den Titrationen dieser folgenden Versuchsreihe war viel unschärfer als bei den früheren Versuchen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 577 (1906).

Tabelle VI.

$c = 0 \cdot 3318$; $A = 0 \cdot 3039$; $C = 15 \cdot 98$; $a = 14 \cdot 63$;

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78547;$$

$$w_0 = 0 \cdot 035.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k gef.	k/c gef.
0·15	14·52	14·52	±0·00	—	—
6·85	10·84	10·61	+0·23	0·01902	0·0573
22·15	6·27	6·08	+0·19	0·01661	0·0501
25·50	5·65	5·46	+0·19	0·01621	0·0489
46·48	3·12	2·93	+0·19	0·01444	0·0435
70·70	1·63	1·52	+0·11	0·01348	0·0406
95·55	0·88	0·80	+0·08	0·01278	0·0385

Obgleich die Abweichungen ziemlich beträchtlich sind und die als zulässig bezeichnete Fehlergrenze (0·20 cm^3) sogar in einem Falle übersteigen, wird man doch noch, zumal mit Rücksicht auf den erwähnten unscharfen Farbenumschlag, sagen können, daß die Formel auch bei dieser hohen α-Resorcylsäurekonzentration im großen und ganzen den Reaktionsverlauf noch richtig darstellt. Der Umstand freilich, daß alle Abweichungen positiv sind, deutet darauf hin, daß die Formel in diesem Gebiete etwas zu hohe Werte zu geben scheint.[1]

1, 2, 4-Dioxybenzoesäure.

β-Resorcylsäure.

0·5459 g[2] der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten 27·90 cm^3 einer 0·1032 normalen Barytlauge (berechnet für Dioxybenzoesäure $+2H_2O$: 27·73 cm^3); 7·7502 g der aus Wasser umkristallisierten lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz 0·4338 g = 5·60 %, entsprechend 0·507 Molen H_2O. 0·3324 g der lufttrockenen

[1] Ein allerdings kleiner Fehler, der aber im obigen Sinne liegt, ist durch die Nichtberücksichtigung der Chloräthylbildung bedingt. Dadurch erscheinen die aus Versuchen mit kleinerem A — und aus solchen ist die Formel abgeleitet — gewonnenen Konstanten größer als die aus Versuchen mit größerem A, wie der obige, berechneten.

[2] Sämtliche Gewichtsangaben sind auf luftleeren Raum reduziert.

Säure verbrauchten 19·70 cm^3 obiger Barytlösung (berechnet für Dioxybenzoesäure + $^1/_2 H_2O$: 19·75 cm^3); 0·3660 g der bei 110° getrockneten Substanz verbrauchten 23·09 cm^3 obiger Barytlauge (berechnet für wasserfreie Dioxybenzoesäure 23·03 cm^3). Es werden also je nach den bei der Kristallisation eingehaltenen Bedingungen, wie schon Tiemann und Parrisius[1] bemerkten, wechselnde Mengen Kristallwasser beobachtet.

Wegen der sehr langen Versuchsdauer wurden bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen je die letzten Bestimmungen nur mit ihrem halben Gewichte

$$\frac{p}{2} = \frac{1}{2}\,[(a-x)\text{ korr. }t]^2$$

in Rechnung gestellt. Unter k und k/c führe ich nur die aus den $(a-x)$ korr. berechneten Werte an. Die Korrekturen sind gleichfalls wegen der langen Versuchsdauer nach der Formel $C_{ber} = \frac{C}{10^{k_1 t}}$ [2] ermittelt.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0·6487$; $A = 0·0826$; $C = 31·23$; $a = 3·97$;

$$d\frac{25·05°}{4°} = 0·78524;$$

$w_0 = 0·009$; $w_m = 0·031$; $c_m = 0·6378$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^6 k	10^6 k/c_m
0·35	3·97	3·97	—	—
138·2	3·30	3·59	316	490
231·5	2·84	3·32	336	523
305·5	2·50	3·13	338	527
378·8	2·30	3·09	287	449
478·8	1·80	2·79	320	501
478·9	1·83	2·82	310	486
592·6	1·48	2·73	274	432
736·2	1·05	2·56	259	409
		Mittelwerte...	298	466

[1] Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser finden sie gleichfalls $^1/_2$ Mol Kristallwasser (Ber. d. d. chem. Ges. *13*, 2358), ebenso Bistrzycki und Kostanecki (Ber. d. d. chem. Ges., *18*, 1985).

[2] Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren. Monatsh. f. Chemie (in Druck).

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}6487$; $A = 0{\cdot}0826$; $C = 31{\cdot}23$; $a = 3{\cdot}97$;

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^6 k	10^6 k/c_m
0·6	3·95	3·95	—	—
183·1	3·13	3·51	292	454
231·1	2·83	3·31	342	531
328·6	2·41	3·09	331	513
426·1	2·02	2·90	320	501
426·2	2·10	2·98	292	457
542·8	1·65	2·77	288	452
542·9	1·64	2·76	291	457
711·0	0·95	2·40	307	485
854·8	0·55	2·29	280	443
		Mittelwerte...	298	469

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}3244$; $A = 0{\cdot}0827$; $C = 15{\cdot}62$; $a = 3{\cdot}97$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0{\cdot}022$; $c_m = 0{\cdot}3177$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^6 k	10^6 k/c_m
0·3	3·93	3·93	—	—
138·1	3·63	3·77	164	509
231·7	3·40	3·64	164	508
328·8	3·19	3·53	156	486
496·7	2·91	3·41	133	418
496·8	2·88	3·38	141	442
592·0	2·68	3·28	140	441
592·2	2·71	3·31	134	420
766·1	2·35	3·12	137	432
905·0	2·13	3·03	130	413
		Mittelwerte...	139	436

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3244$; $A = 0 \cdot 0827$; $C = 15 \cdot 62$; $a = 3 \cdot 97$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 022$; $c_m = 0 \cdot 3178$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^6 k	10^6 k/c_m
0·4	3·96	3·96	—	—
137·5	3·59	3·73	173	536
231·0	3·45	3·69	139	431
328·0	3·21	3·55	149	464
426·1	3·02	3·45	144	449
542·6	2·73	3·28	153	480
542·7	2·79	3·34	139	435
661·8	2·54	3·21	140	440
838·6	2·22	3·06	135	428
838·7	2·22	3·06	135	428
		Mittelwerte...	141	445

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 1621$; $A = 0 \cdot 0826$; $C = 7 \cdot 80$; $a = 3 \cdot 97$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 017$; $c_m = 0 \cdot 1594$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^6 k	10^6 k/c_m	10^6 k[1]	10^6 k/c_m[1]
0·5	4·00	4·00	—	—	—	—
231·1	3·72	3·83	66·6	414	82·0	509
357·6	3·60	3·77	62·4	389	72·2	450
542·4	3·41	3·66	64·7	406	71·2	446
638·8	3·31	3·60	66·2	416	71·7	451
638·9	3·29	3·58	70·0	440	75·4	474
812·4	3·13	3·49	68·7	434	73·0	461
812·5	3·12	3·48	70·2	443	74·5	470
1025·5	2·93	3·38	68·0	431	71·5	453
		Mittelwerte...	68·1	429	73·3	462

[1] Von $t = 0 \cdot 5$; $(a-x) = 4 \cdot 00$ ab gerechnet.

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m	0·1594	0·3177	0·3178	0·6363	0·6378
$10^6 k/c_m$ ..	429 (462)	436	445	469	466
$10^6 w_m$ ...	17	22	22	35	31

Die Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit — wenigstens innerhalb der Versuchsfehler, die durch die Abweichungen der äußersten Werte ($k = 0·000429$ und 0·000466) noch keineswegs überstiegen werden — der Salzsäurekonzentration proportional ist. Man erhält im Mittel $k = 0·000449$ (0·000455) für eine mittlere Wasserkonzentration von 0·025 Molen im Liter.

1, 3, 4-Dioxybenzoesäure.

(Protokatechusäure.)

0·9780 *g*[1] der lufttrockenen, aus Wasser umkristallisierten Substanz verbrauchten 66·65 cm^3 einer 0·08535 normalen Barytlösung (berechnet für Dioxybenzoesäure + H_2O[2]: 66·58 cm^3). 15·4386 *g* der obigen lufttrockenen Säure verloren beim Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz 1·6555 *g* = 10·72 %, entsprechend 1·026 Molen H_2O.

0·1538 *g* der so getrockneten Säure verbrauchten 11·74 cm^3 obiger Barytlösung[3] (berechnet für kristallwasserfreie Dioxybenzoesäure 11·69 cm^3).

In den folgenden Tabellen beziehen sich die berechneten Größen — sie sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt — auf die korrigierten Werte.

---

[1] Sämtliche Gewichtsangaben sind wieder auf luftleeren Raum reduziert.

[2] Imhof gibt gleichfalls ein Molekül Kristallwasser an (Bulletin de la société chimique de Paris [3] 23, 832.)

[3] Der Farbenumschlag bei der Titration mit Rosolsäure als Indikator — Phenolphtalein ist gänzlich unbrauchbar — war hier viel unschärfer als bei den anderen untersuchten Dioxybenzoesäuren. Es wurde daher, besonders im Anfang, bei den einzelnen Titrationen mehrmals mit je 1·00 cm^3 0·1 normalem HCl versetzt, mit Barytlauge zu Ende titriert und dann das Mittel aus den einzelnen Ablesungen genommen. So wurden z. B. im oben angegebenen Falle folgende Ablesungen gemacht: 11·76; 11·80; 11·78; 11·68; 11·68.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle VIII.

Nr. 1.

$c = 0\cdot3331$; $A = 0\cdot0958$; $C = 19\cdot39$; $a = 5\cdot58$;

$$d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78539;$$

$w_0 = 0\cdot026$; $w_m = 0\cdot055$; $c_m = 0\cdot3325$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4 k	10^4 k/c	10^4 k korr.	10^4 k/c_m korr.
0·4	5·55	5·55	—	—	—	—
16·60	4·16	4·18	76·6	230	75·4	226
24·9	3·76	3·79	68·7	206	67·3	202
41·8	2·63	2·68	78·0	234	76·1	229
65·05	1·81	1·89	75·1	225	72·2	217
88·8	1·26	1·37	72·7	218	68·7	207
91·6	1·16	1·27	74·4	224	70·1	211
		Mittelwerte ...	74·3	223	71·4	215

k ber. $= 0\cdot00721$;

$f\,\%_0 = -0\cdot98$; $v = 0\cdot10$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3330$; $A = 0\cdot0958$; $C = 19\cdot39$; $a = 5\cdot58$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot055$; $c_m = 0\cdot3324$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4 k	10^4 k/c	10^4 k korr.	10^4 k/c_m korr.
0·4	5·55	5·55	—	—	—	—
6·20	4·26	4·28	72·1	217	71·0	213
24·95	3·56	3·59	78·0	234	76·6	230
41·7	2·61	2·66	79·0	238	74·7	225
65·2	1·76	1·84	76·8	231	73·6	222
88·8	1·16	1·27	76·8	231	72·4	218
96·3	1·06	1·18	74·9	225	70·0	211
		Mittelwerte ...	76·8	230	73·1	221

k ber. $= 0\cdot00721$;

$f\,\%_0 = +1\cdot4$; $v = 0\cdot14$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1655$; $A = 0 \cdot 0958$; $C = 9 \cdot 64$; $a = 5 \cdot 58$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 054$; $c_m = 0 \cdot 1652$.

			10^4			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·4	5·49	5·49	—	—	—	—
23·55	4·42	4·43	42·8	259	42·4	256
40·9	3·82	3·83	40·1	242	39·9	241
64·4	3·10	3·12	39·8	239	39·1	237
95·7	2·27	2·30	40·8	246	40·2	243
135·9	1·72	1·77	37·6	227	36·7	222
136·0	1·65	1·70	38·8	234	37·9	230
	Mittelwerte...		39·5	239	38·8	235

k ber. $= 0 \cdot 00385_8$;

$f\,^0/_0 = 0 \cdot 57$;

$v = 0 \cdot 058$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 1653$; $A = 0 \cdot 0957$; $C = 9 \cdot 63$; $a = 5 \cdot 57$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 054$; $c_m = 0 \cdot 1650$.

			10^4			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·5	5·50	5·50	—	—	—	—
23·6	4·48	4·49	40·0	242	39·7	240
41·0	3·78	3·79	41·0	248	40·8	247
64·5	3·13	3·15	38·8	235	38·4	232
111·3	2·03	2·07	39·4	238	38·6	234
161·0	1·38	1·44	37·6	228	36·5	221
161·1	1·33	1·39	38·6	234	37·4	227
	Mittelwerte...		38·9	235	38·1	231

k ber. $= 0 \cdot 003853$;

$f\,^0/_0 = -1 \cdot 13$;

$v = 0 \cdot 116$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 6653$; $A = 0 \cdot 0958$; $C = 38 \cdot 73$; $a = 5 \cdot 58$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 054$; $c_m = 0 \cdot 6645$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4 k	k/c	k korr.	k/c_m
0·5	5·53	5·53	—	—	—	—
7·15	4·47	4·49	135	202	132	198
8·60	4·27	4·29	135	203	133	199
24·60	2·60	2·67	135	203	130	196
48·0	1·07	1·19	149	225	140	212
55·9	0·95	1·09	138	208	127	191
		Mittelwerte...	139	209	132	199

k ber. = 0·01354;

$f\,\%_0 = -2 \cdot 6$;

$v = 0 \cdot 26$.

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 6653$; $A = 0 \cdot 0958$; $C = 38 \cdot 73$; $a = 5 \cdot 58$.

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 051$; $c_m = 0 \cdot 6645$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4 k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·3	5·59	5·59	—	—	—	—
7·20	4·39	4·41	144	215	142	213
24·30	2·57	2·62	139	. 206	135	203
26·30	2·19	2·26	154	230	149	224
26·45	2·24	2·31	150	223	145	218
47·95	1·22	1·34	138	205	130	199
48·20	1·22	1·34	137	204	129	198
		Mittelwerte...	143	214	138	209

k ber. = 0·01360;

$f\,\%_0 = +1 \cdot 45$;

$v = 0 \cdot 15$.

Ordnet man obige Versuche wieder nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m....	0·1650	0·1652	0·3324	0·3325	0·6645	0·6645
$10^4\,k/c_m$ korr.	231	235	221	215	199	209
$10^5 w_m$.	54	54	55	55	54	51

Obige Konstanten zeigen wieder einen Gang in dem Sinne, daß die Veresterungsgeschwindigkeit langsamer als die Chlorwasserstoffkonzentration wächst.

Die Erscheinung ist die gleiche wie bei der 1-, 3-, 5-Dioxybenzoesäure; auch ist die Abweichung von der Proportionalität ungefähr ebenso stark wie dort, denn es beträgt in beiden Fällen der Unterschied zwischen den Werten der k/c für $^1/_6$- und für $^2/_3$normalen HCl zirka 14%.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle IX.

$w_0 = 0·327$ bis $0·328$.

Nr. 1.

$c = 0·6652;\quad A = 0·0958;\quad C = 38·73;\quad a = 5·58;$

$w_0 = 0·328;\quad w_m = 0·356;\quad c_m = 0·6645.$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4 k	10^4 k/c	10^4 k korr.	10^4 k/c_m korr.
0·4	5·52	5·52	5·55	—0·03	—	—	—	—
8·05	4·67	4·68	4·71	—0·03	95·8	144	94·7	142
25·00	3·12	3·16	3·33	—0·17	100·9	152	98·7	148
26·00	3·12	3·16	3·26	—0·10	97·0	146	94·9	143
48·5	1·97	2·06	2·07	—0·01	93·2	140	89·2	134
72·3	1·18	1·31	1·28	+0·03	93·3	140	87·0	131
72·4	1·12	1·25	1·27	—0·02	96·3	145	89·7	135
				Mittelwerte...	96·1	145	91·8	138

k ber. $= 0·00886;$

$f\% = +3·5;\quad v = 0·36.$

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3328$; $A = 0 \cdot 0957$; $C = 19 \cdot 38$; $a = 5 \cdot 57$;

$w_0 = 0 \cdot 327$; $w_m = 0 \cdot 351$; $c_m = 0 \cdot 3325$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ kor.	10^4 k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·5	5·47	5·47	—	—	—	—
16·6	4·86	4·87	35·8	108	35·2	106
64·5	3·07	3·10	40·1	121	39·5	119
64·6	3·17	3·20	37·9	114	37·3	112
89·2	2·60	2·64	37·1	111	36·4	109
137·1	1·75	1·81	36·7	110	35·6	107
		Mittelwerte...	37·7	113	36·9	111

k ber. $= 0 \cdot 00372$;

$f\,\%_0 = -1 \cdot 35$; $v = 0 \cdot 14$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1657$; $A = 0 \cdot 0959$; $C = 9 \cdot 65$; $a = 5 \cdot 58$

$w_0 = 0 \cdot 328$; $w_m = 0 \cdot 354$; $c_m = 0 \cdot 1654$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·6	5·55	5·55	5·57	—0·02	—	—	—	—
41·25	4·73	4·73	4·87	—0·14	174	1052	174	1052
88·55	4·04	4·05	4·16	—0·11	159	959	158	952
136·2	3·36	3·38	3·55	—0·17	162	977	160	967
214·7	2·64	2·68	2·80	—0·12	151	914	148	897
353·2	1·81	1·85	1·79	+0·06	139	836	136	821
354·0	1·81	1·85	1·79	+0·06	138	834	135	819
				Mittelwerte...	147	889	144	874

k ber. $= 0 \cdot 001398$;

$f\,\%_0 = 3 \cdot 0$; $v = 0 \cdot 31$.

Tabelle X.

$w_0 = 0 \cdot 614$ bis $0 \cdot 615$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6650$; $A = 0 \cdot 0958$; $C = 38 \cdot 72$; $a = 5 \cdot 58$;

$w_0 = 0 \cdot 614$; $w_m = 0 \cdot 644$; $c_m = 0 \cdot 6644$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^5 k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·2	5·68	5·68	—	—	—	—
25·1	3·95	3·98	596	897	583	878
48·55	2·93	2·98	575	865	561	844
73·4	2·13	2·21	569	856	548	824
95·1	1·53	1·63	590	888	562	845
120·2	1·08	1·21	593	892	552	831
	Mittelwerte...		583	877	558	839

k ber. $= 0 \cdot 005733$;

$f\,\%_0 = -2 \cdot 7$; $v = 0 \cdot 28$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3338$; $A = 0 \cdot 0960$; $C = 19 \cdot 43$; $a = 5 \cdot 59$;

$w_0 = 0 \cdot 615$; $w_m = 0 \cdot 639$; $c_m = 0 \cdot 3336$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^5 k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·2	5·62	5·62	—	—	—	—
25·1	4·88	4·88	234	702	234	702
73·4	3·87	3·88	217	651	216	647
120·1	3·12	3·14	211	631	208	625
170·0	2·49	2·52	206	619	203	610
241·9	1·57	1·61	228	683	223	670
	Mittelwerte...		218	647	213	639

k ber. $= 0 \cdot 00210_4$;

$f\,\%_0 = +1 \cdot 2$; $v = 0 \cdot 13$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1659$; $A = 0 \cdot 0960$; $C = 9 \cdot 66$; $a = 5 \cdot 59$;

$w_0 = 0 \cdot 615$; $w_m = 0 \cdot 636$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	10^5 k/c
0·3	5·59	5·59	±0·00	—	—
63·5	5·00	4·96	+0·04	76·0	458
135·1	4·40	4·42	—0·02	83·0	500
213·7	3·75	3·75	±0·00	81·1	489
373·8	2·95	2·78	+0·17	74·2	447
519·6	2·21	2·11	+0·10	77·5	467
			Mittelwerte...	77·5	467

k ber. $= 0 \cdot 000813$;

$f\,\%_0 = -4 \cdot 9$; $c = 0 \cdot 50$.

Tabelle XI.

$w_0 = 1 \cdot 247$ bis $1 \cdot 258$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6650$; $A = 0 \cdot 0958$; $C = 38 \cdot 72$; $a = 5 \cdot 58$;

$w_0 = 1 \cdot 250$; $w_m = 1 \cdot 275$; $c_m = 0 \cdot 6645$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	10^5 k/c	10^5 k korr.	10^5 k/c_m korr.
0·4	5·61	5·61	5·56	+0·05	—	—	—	—
25·0	4·73	4·74	4·81	—0·07	286	430	282	424
73·2	3·55	3·58	3·62	—0·04	268	403	263	395
100·0	2·93	2·97	3·09	—0·12	279	420	273	412
120·0	2·58	2·63	2·75	—0·12	279	419	272	409
169·4	2·08	2·15	2·06	+0·09	253	380	244	368
169·5	2·03	2·10	2·06	+0·04	259	389	250	377
				Mittelwerte...	266	401	259	390

k ber. $= 0 \cdot 002554$;

$f\,\%_0 = +1 \cdot 4$; $v = 0 \cdot 14$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot3322$; $A = 0\cdot0955$; $C = 19\cdot33$; $a = 5\cdot56$;

$w_0 = 1\cdot247$; $w_m = 1\cdot271$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	10^5 k/c
0·6	5·59	5·55	+0·04	—	—
48·1	5·12	5·07	+0·05	74·4	224
120·3	4·34	4·41	—0·07	89·4	269
241·9	3·42	3·51	—0·09	87·3	263
358·4	2·85	2·82	+0·03	81·0	244
503·8	2·22	2·14	+0·08	77·3	233
550·0	1·92	1·97	—0·05	83·9	253
			Mittelwerte...	81·9	247

k ber. $= 0\cdot000821$;

$f\,^0/_0 = -0\cdot24$; $v = 0\cdot025$.

Nr. 3.

$c = 0\cdot1662$; $A = 0\cdot0961$; $C = 9\cdot67$; $a = 5\cdot60$;

$w_0 = 1\cdot258$; $w_m = 1\cdot275$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	10^5 k/c
0·4	5·62	5·60	+0·02	—	—
40·7	5·39	5·41	—0·02	40·3	243
135·7	4·94	4·98	—0·04	40·0	241
304 2	4·29	4·33	—0·04	38·0	229
304·4	4·26	4·33	—0·07	38·6	232
414·5	3·94	3·94	±0·00	36·8	222
620·0	3·34	3·31	+0·03	36·2	218
687·3	3·09	3·13	—0·04	37·4	226
			Mittelwerte...	37·2	224

k ber. $= 0\cdot0003672$;

$f\,^0/_0 = +1\cdot3$; $v = 0\cdot14$.

Es wachsen also im wasserreicheren Alkohol die Geschwindigkeitskonstanten wieder rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

$w_m = 0\cdot351$ bis $0\cdot356$

c_m	0·1654	0·3325	0·6645
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ...	87·4	111	138

$w_m = 0\cdot636$ bis $0\cdot644$

c_m [1]	0·1659	0·3336	0·6644
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.[1] ..	467	639	839

$w_m = 1\cdot271$ bis $1\cdot275$

c_m [1]	0·1662	0·3322	0·6645
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.[1] ..	224	247	390

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Veresterungskonstanten, berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen und Brigg'sche Logarithmen, lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen von der Wasser- und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0\cdot08 + \frac{51\cdot16}{c} - \frac{3\cdot343}{c^2} + \left(131\cdot5 - \frac{117\cdot2}{c} + \frac{51\cdot30}{c^2}\right) w + \left(-408\cdot0 + \frac{434\cdot3}{c} - \frac{45\cdot64}{c^2}\right) w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0\cdot03$ bis $1\cdot3$ und für Salzsäuremengen von $c = 0\cdot16$ bis $0\cdot66$.

---

[1] Wo keine Korrekturen wegen der Chloräthylbildung angebracht sind, c beziehungsweise k/c.

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für $k, f\,^0/_0$ und v sowie eventuell für $a-x$ sind auch hier bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben. Sie lassen erkennen, daß die Versuche durch die Formel gut wiedergegeben werden.

Vergleich der Dioxybenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren, insbesondere den Monooxybenzoesäuren.

Setzt man die jeweiligen Werte für die Veresterungskonstanten der Benzoesäure gleich 1·000, so gelangt man zu folgenden Verhältniszahlen für die Konstanten der Anthranilsäure (v_o) der Meta- (v_m) und der Para- (v_p) Oxybenzoesäure, der α-($v_{1,3,5}$) und der β-($v_{1,2,4}$) Resorcylsäure und der Protokatechusäure ($v_{1,3,4}$).

$c = 0 \cdot 1667$

w	v_m	v_p	$v_m \cdot v_p$	$v_{1,3,4}$	v_m^2	$v_{1,3,5}$
0·052	1·166	0·432	0·504	0·446	1·360	1·241
0·720	1·165	0·461	0·537	0·498	1·358	1·383
1·333	1·233	0·529	0·653	0·551	1·522	1·431

$c = 0 \cdot 3333$

w	v_m	v_p	$v_m \cdot v_p$	$v_{1,3,4}$	v_m^2	$v_{1,3,5}$
0·052	1·084	0·405	0·439	0·387	1·175	1·135
0·720	1·158	0·472	0·547	0·462	1·341	1·307
1·338	1·497	0·520	0·779	0·462	2·241	1·375

$c = 0 \cdot 6667$

w	v_m	v_p	$v_m \cdot v_p$	$v_{1,3,4}$	v_m^2	$v_{1,3,5}$
0·052	1·070	0·406	0·435	0·386	1·145	1·114
0·720	1·219	0·486	0·592	0·458	1·487	1·356
1·333	1·231	0·504	0·621	0·457	1·517	1·360

Für die Anthranilsäure und die β-Resorcylsäure, wo nur die Veresterungsgeschwindigkeit in »absolutem« Alkohol bestimmt wurde, können wir uns, wegen der daselbst herr-

schenden Proportionalität der Konstanten mit der Chlorwasserstoffmenge auf einen einzigen Wert von c — wir wählen $c = 0 \cdot 3333$ — beschränken:

v_o [1]	v_p	$v_o \cdot v_p$	$v_{1,2,4}$ [2]
0·0355	0·405	0·0144	0·0074

Betrachten wir zunächst die o- und p-Stellung, in der die erste Substitution von H durch OH verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit wirkt, so sehen wir, daß durch den Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in diese Stellung zum Carboxyl die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit relativ noch stärker verkleinert werden als durch den Eintritt der ersten Gruppe. Dies tritt besonders bei der β-Resorcylsäure hervor ($v_{1,2,4} < v_o \cdot v_p$), aber auch bei der Protokatechusäure, abgeleitet von der Metaoxybenzoesäure durch Substitution des zur Carboxylgruppe paraständigen Wasserstoffatoms durch Hydroxyl ($v_{1,3,4} < v_m \cdot v_p$). Es zeigt sich also hier die gleiche Erscheinung wie bei den Dinitrobenzoesäuren.

Was nun die Substitution in Metastellung zum Carboxyl anbelangt, so kommt der Metaoxybensoesäure eine höhere Konstante zu als der Benzoesäure; wird nun in der erstgenannten Säure auch das zweite metaständige Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, so tritt eine weitere Erhöhung der Veresterungskonstante ein ($v_{1,3,5} > v_m$), jedoch im allgemeinen — ausgenommen bei $c = 0 \cdot 1667$; $w = 0 \cdot 720$ — in geringerem Grade als bei der ersten Substitution ($v_{1,3,5} < v_m^2$).

Bei der Paraoxybenzoesäure bewirkt dagegen die Substitution des zur Carboxylgruppe metaständigen H-Atoms durch OH sogar — außer für $^1/_6$ normale Chlorwasserstoffkonzentration — in der so entstandenen Protokatechusäure eine Verringerung der Veresterungsgeschwindigkeit ($v_{1,3,4} < v_p$) und auch für $^1/_6$ normale HCl ist die Beschleunigung wieder eine relativ geringere als die durch Substitution des metaständigen H-Atoms in der Benzoesäure bewirkte ($v_{1,3,4} < v_p \cdot v_m$).

---

[1] Für $w = 0 \cdot 041$.

[2] Für $w = 0 \cdot 025$.

Im übrigen gelten auch für die α-Resorcylsäure und die Protokatechusäure — die Konstanten der β-Resorcylsäure wurden wegen der sehr kleinen Veresterungsgeschwindigkeit nicht in wasserreicheren weingeistigen Lösungen gemessen — die gleichen Regelmäßigkeiten wie für die früher untersuchten Säuren. In der folgenden Übersicht ist m das Mittel aus den für die Benzoesäure, die m- und p-Nitro-, Amido- und Oxybenzoesäuren sowie für die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure erhaltenen Faktoren. M ist der neue Mittelwert.

Wir finden also wieder:

1. Für gleiche HCl-Konzentration vermindert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4-Dioxybenzoesäure ungefähr im gleichen Verhältnis wie die der oben angeführten Säuren.

Die Werte der k für $w = 0 \cdot 052$ gleich $1 \cdot 000$ gesetzt erhält man:

	Dioxybenzoesäuren			
	1, 3, 5	1, 3, 4	m	M
Für $c = 0 \cdot 1667$:				
bei $w = 0 \cdot 720$....	0·182	0·183	0·185	0·184
bei $w = 1 \cdot 333$....	0·083	0·089	0·084	0·084
Für $c = 0 \cdot 3333$:				
bei $w = 0 \cdot 720$....	0·242	0·251	0·220	0·225
bei $w = 1 \cdot 333$....	0·107	0·105	0·103	0·104
Für $c = 0 \cdot 6667$:				
bei $w = 0 \cdot 720$....	0·385	0·375	0·375	0·376
bei $w = 1 \cdot 333$....	0·182	0·177	0·181	0·181

2. Bei gleicher Wasserkonzentration vergrößert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der 1, 3, 5- und 1, 3, 4-Dioxybenzoesäuren angenähert im gleichen Verhältnis wie die der früher untersuchten Säuren. Setzt man die jeweiligen Konstanten $c = 0 \cdot 1667$ gleich $1 \cdot 00$, so erhält man:

	Dioxybenzoesäuren 1, 3, 5	1, 2, 4	*m*	*M*
Für $w = 0 \cdot 720$:				
bei $c = 0 \cdot 3333$.....	2·59	2·54	2·74	2·71
bei $c = 0 \cdot 6667$.....	7·60	7·12	8·81	8·52
Für $w = 1 \cdot 333$:				
bei $c = 0 \cdot 3333$.....	2·51	2·20	2·77	2·69
bei $c = 0 \cdot 6667$.....	7·94	6·93	9·31	8·94

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $^1/_6$-, $^1/_3$- und $^2/_3$normale HCl ist bei $w = 0 \cdot 72$ und $w = 1 \cdot 333$ ungefähr das gleiche:

Verhältnis im Mittel der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4-Dioxybenzoesäuren	für $w = 0 \cdot 72$...	1 : 2·57 : 7·36
	für $w = 1 \cdot 333$..	1 : 2·36 : 7·44
	Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·47 : 7·40
Verhältnis im Mittel bei zehn aromatischen Säuren	für $w = 0 \cdot 72$...	1 : 2·71 : 8·52
	für $w = 1 \cdot 333$..	1 : 2·69 : 8·94
	Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·70 : 8·73

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 2, 4-Dioxybenzoesäure in wasserarmem Alkohol gemessen und die monomolekularen Reaktionskonstanten wenigstens innerhalb der Versuchsfehler der Salzsäuremenge proportional gefunden.

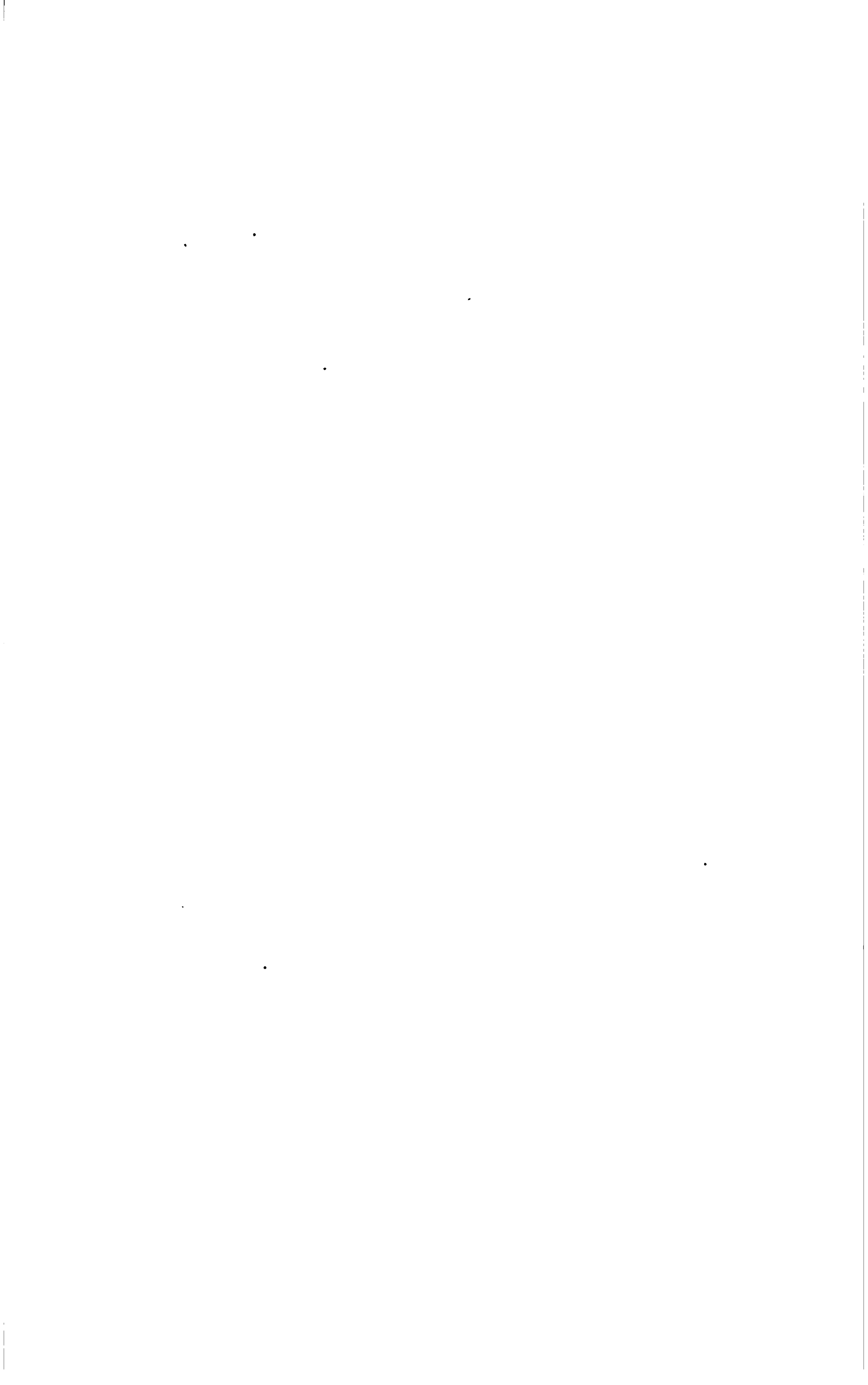
Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4-Dioxybenzoesäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und gezeigt, daß sie in ersterem Alkohol langsamer, in letzterem aber, wie bei allen übrigen bisher untersuchten Säuren, schneller wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen.

Es werden Formeln aufgestellt, welche die Abhängigkeit der Veresterungskonstanten der beiden letzteren Säuren vom Wassergehalt des Alkohols und der Salzsäurekonzentration darstellen.

Es wird gezeigt, daß sich beim 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure-äthylester auch in wasserreicheren weingeistigen Salzsäurelösungen keine Verseifung konstatieren läßt.

Es wird gezeigt, daß der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in Ortho- oder Parastellung zum Carboxyl die Veresterungsgeschwindigkeit relativ stärker verzögert, der in Metastellung relativ schwächer beschleunigt als der Eintritt der ersten OH-Gruppe in diese Stellungen.

Es wird das Verhalten der 1, 3, 5- und der 1, 2, 4-Dioxybenzoesäure bei verschiedenen HCl- und H_2O-Konzentrationen mit dem der früher unteruschten Säuren verglichen und ihm analog gefunden.



Über die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Aus ähnlichen Gründen, wie sie seinerzeit[1] bei den Amidobenzoesäuren ausgeführt worden waren, bot auch die Untersuchung der Veresterung der Pyridincarbonsäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff besonderes Interesse.

Es zeigte sich in der Tat bei der Nikotin- und Isonikotinsäure die Analogie mit den Amidosäuren, daß auch hier die Veresterungskonstanten bereits in sehr wasserarmen alkoholischen Lösungen rascher nicht nur als die gesamte, sondern auch als die »freie« Chlorwasserstoffkonzentration wachsen. Diese Erscheinung trat hier in noch ausgeprägterer Weise auf als z. B. bei der *m*- und *p*-Amidobenzoesäure, wo ja zwischen $^1/_3$- und $^2/_3$normaler HCl die Konstanten der »freien« Chlorwasserstoffmenge noch angenähert proportional sind. Ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigt dagegen die Picolinsäure. Hier wachsen die Veresterungskonstanten zwischen $^1/_6$- und $^1/_3$ normaler HCl-Konzentration langsamer als diese und sind ihr zwischen $^1/_3$- und $^2/_3$normaler HCl angenähert proportional.

Die Reihenfolge der Konstanten dagegen ist die gleiche wie bei den Amidosäuren. Die der *p*-Säure entsprechende Isonikotinsäure verestert am schnellsten, die der *o*-Säure entsprechende Picolinsäure am langsamsten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 997 (1906).

In den nachstehend angeführten Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie bei meinen früheren analogen Untersuchungen. Die Korrekturen wegen der Chloräthylbildung sind nach meiner die Abhängigkeit der letzteren von c und w darstellenden Formel[1] berechnet.

Picolinsäure.

(1-Pyridincarbonsäure.)

Die Picolinsäure läßt sich mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator scharf titrieren. 0·3537 *g* der Säure (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten 22·65 cm^3 einer $0\cdot 1267_6$normalen Barytlauge (berechnet 22·68). Die Löslichkeit in Alkohol von 99·93 Gewichtsprozenten ($d\frac{25\cdot 05°}{40} =$ $= 0\cdot 78536$) wurde bei 25° zu 0·442 Molen im Liter oder 0·544 *g* in 10 cm^3 Lösung gefunden. Die Löslichkeit in alkoholischer Salzsäure (also des Chlorhydrats) ist dagegen beträchtlich geringer und nimmt mit steigender HCl-Konzentration sehr merklich ab. So trat bei 25° in Alkohol von 99·97 Gewichtsprozenten ($d\frac{25\cdot 03°}{4°} = 0\cdot 78530$) bei 0·1013 normaler Picolinsäure und 0·6628 normaler HCl Ausscheidung des Chlorhydrats ein, noch nicht aber bei 0·3325 normaler HCl. Bei 0·1519 normaler Picolinsäure und 0·3312 normaler HCl trat gleichfalls Ausscheidung von Chlorhydrat ein.

---

[1] Vergl. A. Kailan »Über Chloräthylbildung«, Monatshefte für Chemie (im Druck).

Tabelle I.

Nr. 1.

$e = 0\cdot6628$; $A = 0\cdot0800$; $C = 26\cdot01$; $a = 3\cdot14$;

$$d\frac{25\cdot03°}{4°} = 0\cdot78530.$$

$w_o = 0\cdot017$; $w_m = 0\cdot037$; $c_m = 0\cdot6600$.

			10^5							
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k[1]	k/c[1]	k korr.	k/c_m korr.	k[1] korr.	k/c_m[1] korr.
0·4	3·07	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24·4	2·59	2·63	341	514	301	453	314	473	280	422
30·4	2·54	2·59	302	455	274	414	274	413	246	371
99·65	1·80	1·97	242	365	234	352	203	307	194	294
144·7	1·29	1·54	267	402	261	393	214	324	207	314
175·3	0·81	1·11	335	506	331	499	257	390	252	383
220·0[2]	0·65	1·03	311	469	307	463	220	334	216	328
		Mittelwerte...	293	442	286	431	228	346	221	335

Nr. 2.

$c = 0\cdot6625$; $A = 0\cdot0509$; $C = 26\cdot00$; $a = 2\cdot35$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot030$; $c_m = 0\cdot6610$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·5	2·33	—	—	—	—	—
24·1	2·00	2·04	288	435	253	382
25·7	1·92	1·96	339	512	304	460
30·2	1·95	2·00	267	402	230	348
47·3	1·78	1·86	254	383	213	323
71·7	1·50	1·62	271	409	224	340
144·4	0·88	1·13	295	445	220	333
		Mittelwerte...	282	426	226	343

---

[1] $t = 0\cdot4$, $(a-x) = 3\cdot07$ ab gerechnet.

[2] Cl-Bestimmung 25·73 cm^3 (berechnet 25·63).

Nr. 3.

$e = 0{\cdot}3325$; $A = 0{\cdot}1017$; $C = 13{\cdot}05$; $a = 3{\cdot}99$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0{\cdot}042$; $c_m = 0{\cdot}3300$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·12	3·95	—	—	—	—	—
40·15	3·52	3·55	135	407	126	380
63·65	3·30	3·35	129	389	119	359
163·2	2·48	2·61	126	380	113	341
233·6	1·98	2·17	130	391	113	343
281·4	1·95	2·18	111	332	93	283
328·0	1·50	1·77	130	389	108	327
		Mittelwerte...	127	384	107	325

Nr. 4.

$c = 0{\cdot}3318$; $A = 0{\cdot}0800$; $C = 13{\cdot}02$; $a = 3{\cdot}14$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0{\cdot}040$; $c_m = 0{\cdot}3284$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·35	3·02	—	—	—	—	—
72·5	2·51	2·57	134	404	120	362
144·8	2·03	2·15	131	394	114	344
217·2	1·67	1·85	122	367	106	321
286·5	1·28	1·52	136	411	110	335
359·7	1·00	1·30	138	417	107	325
412·1[1]	0·90	1·24	132	398	98	299
		Mittelwerte...	132	397	106	323

[1] Cl-Bestimmung 12·73 (berechnet 12·68) cm^3.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 1646$; $A = 0 \cdot 1012$; $C = 6 \cdot 46$; $a = 3 \cdot 97$:

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 040$; $c_m = 0 \cdot 1631$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·2	4·04	—	—	—	—	—
113·0	3·28	3·32	73·4	446	68·7	419
114·7	3·24	3·28	77·1	468	72·3	439
230·8	2·64	2·71	76·8	467	71·9	439
303·9	2·30	2·40	78·0	474	71·9	440
375·4	2·06	2·18	75·9	461	69·3	425
494·0	1·61	1·77	79·4	482	71·5	440
	Mittelwerte...		77·5	471	71·1	435

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 6138$; $A = 0 \cdot 0698$; $C = 29 \cdot 56$; $a = 3 \cdot 36$;

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78546.$$

$w_o = 0 \cdot 035$; $w_m = 0 \cdot 057$; $c_m = 0 \cdot 6102$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·6	3·39	—	—	—	—	—
45·7	2·62	2·71	237	386	205	334
70·1	2·41	2·55	206	336	171	280
117·6	1·72	1·95	248	405	202	330
165·2	1·24	1·56	262	427	202	330
165·4	1·21	1·54	266	434	205	336
288·2	0·41	0·97	317	517	187	308
288·4	0·38	0·94	328	535	192	316
	Mittelwerte...		275	448	195	320

Nr. 7.

$c = 0·3070$; $A = 0·0698$; $C = 14·78$; $a = 3·36$;

Alkohol wie bei Nr. 6.

$w_m = 0·054$; $c_m = 0·3042$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·8	3·36	—	—	—	—	—
70·2	2·68	2·74	140	457	126	412
117·7	2·36	2·47	131	425	114	372
213·9	1·77	1·96	130	424	109	359
288·0	1·43	1·69	129	420	104	341
405·3	1·03	1·39	127	413	95	312
501·9	0·76	1·20	129	419	89	294
	Mittelwerte...		129	421	102	335

Nr. 8.

$c = 0·1525$; $A = 0·0697$; $C = 7·34$; $a = 3·36$;

Alkohol wie bei Nr. 6.

$w_m = 0·054$; $c_m = 0·1515$.

			10^5			
t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0·8	3·37	—	—	—	—	—
117·7	2·70	2·73	80·4	527	76·4	502
214·0	2·35	2·40	72·4	475	68·2	449
405·5	1·55	1·65	82·8	543	76·1	502
405·6	1·51	1·61	85·6	561	78·7	520
554·7	1·15	1·28	83·9	550	75·5	499
554·9	1·18	1·31	81·9	537	73·7	487
	Mittelwerte...		81·8	536	74·9	495

Ordnet man obige Versuche nach steigender mittlerer Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c_m	0·1515	0·1631	0·3042	0·3284	0·3300	0·6102	0·6600	0·6610
$10^5\, k/c_m$ korr.	495	435	335	323	325	320	346 (335)[1]	343
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m \cdot A}$....	916	1149	435	427	476	361	393 (381)[1]	370
$10^3 \cdot w_m$	54	40	54	40	42	57	37	30

Wie man aus obiger Zusammenstellung erkennt, nimmt die Veresterungsgeschwindigkeit zwischen 0·15- und 0·3normaler HCl-Konzentration weit langsamer als letztere, zwischen 0·3- und 0·66normaler HCl aber ungefähr letzterer proportional zu. Von einer Proportionalität mit der sogenannten freien HCl-Konzentration, nach Analogie mit den Amidosäuren, kann nicht die Rede sein. Zwischen 0·3- und 0·66normaler HCl-Konzentration ergibt sich die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit im Mittel zu $k = 0 \cdot 00332$ für eine mittlere Wasserkonzentration von 0·043 Molen im Liter.

Nikotinsäure.

(2-Pyridincarbonsäure.)

Die Nikotinsäure läßt sich scharf mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator titrieren — 0·4018 *g* der Säure (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten 25·72 cm^3 einer $0 \cdot 1267_6$normalen Barytlauge (berechnet 25·76 cm^3) — aber auch mit Rosolsäure als Indikator. Meine späteren Versuche (in der nachfolgenden Zusammenstellung sind sie mit Sternchen versehen) wurden denn auch mit diesem Indikator ausgeführt. Große Schwierigkeiten bereitete die sehr geringe Löslichkeit des Chlorhydrats in alkoholischer Salzsäure. Während sich von der Nikotinsäure selbst in 99·93%igem Alkohol bei 25° 0·0596 Mole im Liter (Lösung) oder 0·073 *g* in 10 cm^3 (Lösung) lösen, trat in etwa gleichstarkem Alkohol bei 0·1661normaler HCl und 0·0133normaler Nikotinsäure sowie bei 0·3412normaler HCl und 0·0111normaler Nikotinsäure

---

[1] Von der ersten Bestimmung ab gerechnet.

bereits Ausscheidung von Chlorhydrat ein. Ebenso schied sich letzteres aus in Alkohol von zirka 99·2 Gewichtsprozenten bei 0·6620 normaler HCl und 0·096 normaler Nikotinsäure. Es mußte daher durchwegs die Nikotinsäurekonzentration sehr klein gehalten werden, wodurch naturgemäß die Genauigkeit dieser Bestimmungen litt.

In den folgenden Tabellen werden hier und bei der Isonikotinsäure unter den Rubriken k und k/c_m immer nur die korrigierten Konstanten angeführt. Die berechneten Größen sind nach der später zu besprechenden Formel ermittelt.

Außer bei den Versuchsreihen mit $^{2}/_{3}$normaler Salzsäure wurden nicht wie bei den früheren Bestimmungen je 5 cm^3, sondern meist 10 cm^3 titriert.

1. Versuche in »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$c = 0·1644$; $A = 0·0124$; $C = 22·01$; $a = 1·66$;

$$d\,\frac{25°}{4°} = 0·78546.$$

$w_o = 0·035$; $w_m = 0·038$; $c_m = 0·1635$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·6	1·71	1·71	1·66	+0·05	—	—
16·6	1·48	1·50	1·59	−0·09	0·00271	0·0165
63·7	1·23	1·31	1·39	−0·08	0·00163	0·0099
207·5	0·79	1·05	0·93	+0·12	0·00096	0·0059
				Mittelwerte...	0·00107	0·0066

k ber. $= 0·00122_6$;

$f\,\% = -14·9\,\%$; $v = 0·46$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 1645$; $A = 0 \cdot 0124$; $C = 22 \cdot 03$; $a = 1 \cdot 66$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 039$; $c_m = 0 \cdot 1633$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·55	1·69	1·69	1·66	+0·03	—	—
40·9	1·37	1·42	1·49	−0·07	0·00169	0·0103
207·6	0·73	0·99	0·93	+0·06	0·00109	0·0067
308·1	0·42	0·80	0·70	+0·10	0·00103	0·0063
				Mittelwerte...	0·00109	0·0067

k ber. $= 0 \cdot 00122$;

$f\,\% = -11 \cdot 9$; $v = 0 \cdot 37$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3412$; $A = 0 \cdot 0074$; $C = 45 \cdot 68$; $a = 0 \cdot 99$;

$$d \frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78535.$$

$w_o = 0 \cdot 020$; $w_m = 0 \cdot 022$; $c_m = 0 \cdot 3405$.

							10^4			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$(a-x)$ ber.[1]	Diff.[1]	k	k/c_m	k^1	k/c_m^1
0·2	0·95	0·95	0·99	−0·04	—	—	—	—	—	—
42·8	0·44	0.57	0·71	−0·14	0·68	−0·11	56	165	52	153
48·0	0·52	0·67	0·68	−0·01	0·66	+0·01	35	104	32	93
68·3	0·30	0·51	0·58	−0·07	0·56	−0·05	42	124	40	117
72·8	0·27	0·49	0·56	−0·07	0·54	−0·05	42	124	40	116
91·3	0·16	0·44	0·49	−0·05	0·47	−0·03	39	114	37	108
					Mittelwerte...		41	121	38	113

k ber. $= 0 \cdot 0033_6$;

$f\,\% = +18 \cdot 0\ (+11 \cdot 6)$;[1] $v = 0 \cdot 33\ (0 \cdot 21)$.[1]

---

[1] Von $t = 0 \cdot 2$; $(a-x) = 0 \cdot 95$ ab gerechnet.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3412$; $A = 0 \cdot 0074$; $C = 45 \cdot 68$; $a = 0 \cdot 99$;

Alkohol wie bei Nr. 3.

$w_m = 0 \cdot 022$; $c_m = 0 \cdot 3408$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·2	1·00	1·00	0·99	+0·01	—	—
43·0	0·50	0·63	0·71	—0 08	$0 \cdot 0045_8$	0·0134
48·6	0·57	0·72	0·68	+0·04	$0 \cdot 0028_5$	0·0084
65·4	0·38	0·58	0·60	—0·02	$0 \cdot 0035_6$	0·0105
72·4	0·35	0·57	0·57	±0·00	$0 \cdot 0033_8$	0·0098
				Mittelwerte...	$0 \cdot 0035_4$	0·0104

k ber. $= 0 \cdot 0033_6$;

$f\,\% = +5 \cdot 1$; $v = 0 \cdot 093$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 6404$; $A = 0 \cdot 0081$; $C = 42 \cdot 61$; $a = 0 \cdot 54$;

$$d \frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78543.$$

$w_o = 0 \cdot 030$; $w_m = 0 \cdot 032$; $c_m = 0 \cdot 6397$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·5	0·54	0·54	0·54	±0·00	—	—
18·6	0·29	0·34	0·38	—0·04	0·0109	0·0170
18·7	0·39	0·44	0·38	+0·06	0·0048	0·0075
42·6	0·18	0·30	0·25	+0·05	0·0060	0·0094
42·7	0·14	0·26	0·25	+0·01	0·0075	0·0117
49·5	0·07	0·21	0·22	—0·01	0·0083	0·0130
				Mittelwerte...	0·0073	0·0114

k ber. $= 0 \cdot 00785$;

$f\,\% = -7 \cdot 5$; $v = 0 \cdot 075$.

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 3202$; $A = 0 \cdot 0081$ $C = 21 \cdot 30$; $a = 0 \cdot 54$;

Alkohol wie bei Nr. 5.

$w_m = 0 \cdot 033$; $c_m = 0 \cdot 3193$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	0·54	0·54	—	—
23·9	0·42	0·45	$0 \cdot 0033_7$	0·0105
43·4	0·35	0·41	$0 \cdot 0027_9$	0·0087
72·5	0·23	0·33	$0 \cdot 0029_7$	0·0093
72·6	0·21	0·31	$0 \cdot 0033_4$	0·0104
92·8	0·21	0·34	$0 \cdot 0023_2$	0·0073
144·5	0·00	0·20	$0 \cdot 0029_9$	0·0094
		Mittelwerte...	0·0028	0·0089

k ber. $= 0 \cdot 0031_4$;

$f\% = -12 \cdot 1$; $v = 0 \cdot 12$.

Nr. 7.

$c = 0 \cdot 3314$; $A = 0 \cdot 0096$; $C = 22 \cdot 05$; $a = 0 \cdot 64$;

$$d \frac{25 \cdot 05^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78542.$$

$w_o = 0 \cdot 035$; $w_m = 0 \cdot 038$; $c_m = 0 \cdot 3302$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·4	0·63	0·63	0·64	−0·01	—	—
47·5	0·38	0·45	0·45	±0·00	0·0032	0·0097
47·6	0·36	0·43	0·45	−0·02	0·0036	0·0110
72·4	0·36	0·46	0·38	+0·08	0·0020	0·0060
97·2	0·27	0·41	0·31	+0·10	0·0020	0·0060
97·3	0·23	0·37	0·31	+0·06	0·0024	0·0074
143·2	0·05	0·25	0·22	+0·03	0·0029	0·0086
143·3	0·05	0·25	0·22	+0·03	0·0029	0·0086
				Mittelwerte...	0·0026	0·0077

k ber. $= 0 \cdot 00320$;

$f\% = -23 \cdot 1$; $v = 0 \cdot 27$.

Nr. 8.[1]

$c = 0 \cdot 1063$; $A = 0 \cdot 0128$; $C = 21 \cdot 33$; $a = 2 \cdot 57$;

Alkohol wie bei Nr. 7.

$w_m = 0 \cdot 039$; $c_m = 0 \cdot 1055$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$[2] korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5 k	10^5 k/c_m
1·25	2·56	2·56	2·56	±0·00	—	—
115·6	1·95	2·03	2·16	—0·13	88·6	83·5
235·0	1·56	1·73	1·80	—0·07	73·1	69·1
354·8	1·25	1·51	1·52	—0·01	65·1	61·6
487·5	0·85	1·20	1·25	—0·05	67·8	64·3
668·5	0·41	0·89	0·95	—0·06	68·9	65·5
				Mittelwerte...	69·5	65·8

k ber. $= 0 \cdot 00644$;

$f\,^0/_0 = +7 \cdot 3$; $v = 0 \cdot 34$.

Nr. 9.[1]

$c = 0 \cdot 2139$; $A = 0 \cdot 0096$; $C = 42 \cdot 92$; $a = 1 \cdot 92$

Alkohol wie bei Nr. 7.

$w_m = 0 \cdot 038$; $c_m = 0 \cdot 2128$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4 k	10^4 k/c_m
1·0	1·84	1·84	1·91	—0·07	—	—
67·2	1·40	1·56	1·46	+0·10	13·5	63
141·7	0·64	0·99	1·08	—0·09	20·3	95
141·9	0·66	1·01	1·08	—0·07	19·7	92
189·4	0·42	0·88	0·89	—0·01	17·9	82
282·3	0·08	0·77	0·61	+0·16	14·1	66
				Mittelwerte...	17·4	83

k ber. $= 0 \cdot 00177$;

$f\,^0/_0 = -1 \cdot 7$; $v = 0 \cdot 061$.

---

[1] Je 15 cm^3 Mischung titriert.

[2] Versuche über Cl-Äthylbildung haben ergeben, daß auch bei diesen geringen c-Konzentrationen die früher erwähnte Formel noch angenähert richtige Werte, wenigstens bei kleinen w-Konzentrationen, gibt: So war für $c_m = 0 \cdot 1009$; $w_m = 0 \cdot 028$ k gef. (f. natürl. Log) $= 4 \cdot 6 . 10^{-5}$, k ber. $=$ $= 3 \cdot 7 . 10^{-5}$; dagegen für $c_m = 0 \cdot 1017$; $w_m = 0 \cdot 215$; k gef. $= 2 \cdot 1 . 10^{-5}$; k ber. $= 1 \cdot 2 . 10^{-5}$.

Nr. 10*.[1]

$$c = 0\cdot1063; \quad A = 0\cdot0118; \quad C = 18\cdot65; \quad a = 2\cdot06;$$

$$d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78540.$$

$$w_o = 0\cdot026; \quad w_m = 0\cdot031; \quad c_m = 0\cdot1052.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$(a-x)$ ber.[2]	Diff.[2]	10^4 k	10^4 k/c_m	10^4 k^2	10^4 $k/c_m{}^2$
1·0	2·17	2·17	2·06	+0·11	—	—	—	—	—	—
89·2	1·81	1·87	1·79	+0·08	1·89	—0·02	4·8	45	7·2	68
191·1	1·41	1·54	1·53	+0·01	1·61	—0·07	6·6	61	7·8	74
352·6	0·91	1·16	1·16	—0·03	1·25	—0·09	7·1	68	7·7	74
520·8	0·61	0·97	0·91	+0·06	0·96	+0·01	6·3	60	6·7	64
					Mittelwerte...		6·6	62	7·2	69

k ber. $= 0\cdot000680$;

$f\,\%_0 = -3\cdot0\,(+5\cdot5)$;[2] $v = 0\cdot11\,(0\cdot21)$.[2]

Nr. 11*.

$$c = 0\cdot6542; \quad A = 0\cdot0075; \quad C = 38\cdot09; \quad a = 0\cdot44;$$

$$d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78542.$$

$$w_o = 0\cdot028; \quad w_m = 0\cdot031; \quad c_m = 0\cdot6532.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	0·43	0·43	—	—
16·8	0·29	0·33	0·0073	0·0112
17·0	0·24	0·28	0·0114	0·0175
24·9	0·21	0·27	0·0084	0·0129
25·0	0·25	0·31	0·0060	0·0092
40·85	0·09	0·19	0·0089	0·0136
41·0	0·09	0·19	0·0089	0·0136
47·4	0·06	0·18	0·0082	0·0125
65·5	—0·03	0·14	0·0076	0·0116
65·6	—0·02	0·15	0·0071	0·0109
65·7	—0·05	0.12	0·0086	0·0131
89·5	—0·15	0·08	0·0083	0·0126
	Mittelwerte...		0·0081	0·0124

k ber. $= 0\cdot00810$;

$f\,\%_0 = 0$; $v = 0$.

[1] Je 15 cm^3 Mischung titriert.

[2] Von $t = 1\cdot0$; $(a-x) = 2\cdot17$ ab gerechnet.

Nr. 12*.

$c = 0 \cdot 3269$; $A = 0 \cdot 0090$; $C = 38 \cdot 30$; $a = 1 \cdot 06$;

Alkohol wie bei Nr. 11.

$w_m = 0 \cdot 031$; $c_m = 0 \cdot 3259$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·6	1·10	1·10	—	—
24·1	0·84	0·90	$0 \cdot 0029_3$	0·0090
41·2	0·70	0·80	$0 \cdot 0029_6$	0·0091
89·5	0·25	0·47	$0 \cdot 0039_4$	0·0121
95·4	0·27	0·51	$0 \cdot 0033_3$	0·0102
142·4	—0·05	0·30	$0 \cdot 0038_5$	0·0118
		Mittelwerte...	$0 \cdot 0035_5$	0·0107

k ber. $= 0 \cdot 0031_6$;

$f\,\% = +11 \cdot 0$; $v = 0 \cdot 21$.

Nr. 13*.

$c = 0 \cdot 3269$; $A = 0 \cdot 0090$; $C = 38 \cdot 30$; $a = 1 \cdot 06$;

Alkohol wie bei Nr. 11.

$w_m = 0 \cdot 031$; $c_m = 0 \cdot 3260$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·7	1·00	$\bar{1} \cdot 00$	—	—
40·8	0·70	0·80	$0 \cdot 0029_9$	0·0092
65·6	0·50	0·66	$0 \cdot 0031_3$	0·0096
89·6	0·27	0·49	$0 \cdot 0037_4$	0·0115
142·4	—0·01	0·34	$0 \cdot 0034_7$	0·0106
142·5	—0·02	0·33	$0 \cdot 0035_5$	0·0109
		Mittelwerte...	$0 \cdot 0034_1$	0·0105

k ber. $= 0 \cdot 00316$;

$f\,\% = +7 \cdot 3$, $v = 0 \cdot 14$.

Nr. 14*.

$c = 0 \cdot 1637$; $A = 0 \cdot 0091$; $C = 19 \cdot 18$; $a = 1 \cdot 06$;

Alkohol wie bei Nr. 11.

$w_m = 0 \cdot 031$; $c_m = 0 \cdot 1627$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·4	1·08	1·08	—	—
65·1	0·82	0·89	0·00117	0·0072
94·5	0·71	0·80	0·00129	0·0079
134·9	0·50	0·63	0·00168	0·0103
255·7	0·26	0·52	0·00121	0·0074
387·0	−0·02	0·37	0·00118	0·0073
		Mittelwerte...	0·00128	0·0079

k ber. $= 0 \cdot 00125_4$;

$f\,\% = +2 \cdot 0$; $v = 0 \cdot 039$.

Nr. 15*.

$c = 0 \cdot 6418$; $A = 0 \cdot 0078$; $C = 37 \cdot 37$; $a = 0 \cdot 45_5$;

$$d \frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78540.$$

$w_o = 0 \cdot 026$; $w_m = 0 \cdot 029$; $c_m = 0 \cdot 6408$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·6	0·48	0·48	—	—
21·3	0·25	0·30	0·0085	0·0132
21·5	0·24	0·29	0·0091	0·0142
47·6	0·06	0·18	0·0085	0·0132
47·7	0·10	0·22	0·0066	0·0103
72·2	−0·08	0·10	0·0091	0·0142
		Mittelwerte...	0·0081	0·0127

k ber. $= 0 \cdot 00773$;

$f\,\% = +4 \cdot 6$; $v = 0 \cdot 038$.

Nr. 16*.

$c = 0\cdot3846$; $A = 0\cdot0104$; $C = 45\cdot06$; $a = 1\cdot22$;

Alkohol wie bei Nr. 15.

$w_m = 0\cdot029$; $c_m = 0\cdot3821$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4 k	10^4 k/c_m	10^4 k^1	10^4 k/c_m[1]
0·6	1·31	1·31	1·22	+0·09	—	—	—	—
50·0	0·75	0·90	0·78	+0·12	26·5	69	33·0	86
93·6	0·28	0·56	0·53	+0·03	36·2	95	39·7	104
118·3	0·14	0·49	0·42	+0·07	33·5	88	36·3	95
				Mittelwerte...	32·9	86	37·0	97

k ber. $= 0\cdot00390$;

$f\,^0/_0 = -18\cdot5$; $v = 0\cdot42$.

Ordnet man obige Versuche nach steigenden mittleren Salzsäurekonzentrationen, so erhält man (die Zahlen in Klammern geben die von den ersten Bestimmungen ab gerechneten Konstanten):

Vers. Nr.	c_m	$c_m - A$	$10^3 \cdot w$	$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$	$10^4 \cdot \frac{k}{c_m - A}$
10	0·1052	0·0934	31	62 (69)	71 (77)
8	0·1055	0·0927	39	66	75
14	0·1627	0·1536	31	79	83
2	0·1633	0·1509	39	67	72
1	0·1635	0·1511	38	66	71
9	0·2128	0·2032	38	83	86
6	0·3193	0·3112	38	89	90
12	0·3259	0·3169	31	107	112
13	0·3260	0·3170	31	105	108
7	0·3302	0·3206	38	77	81
3	0·3405	0·3331	22	121 (113)	123 (114)
4	0·3408	0·3334	22	104	106
16	0·3821	0·3717	29	86 (97)	88 (99)
5	0·6397	0·6316	32	114	116
15	0·6408	0·6330	29	127	128
11	0·6532	0·6457	31	124	125

[1] Von $t = 0\cdot6$, $(a-x) = 1\cdot31$ ab gerechnet, die entsprechenden $(a-x)$ ber. sind dann: 0·84; 0·57; 0·46; die Differenzen gegen $(a-x)$ gef.: +0·06; −0·01; +0·03.

Trotz der starken durch die Versuchsfehler bedingten Schwankungen erkennt man doch, daß die Veresterungskonstanten sowohl rascher als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration wachsen, während sich bei der Picolinsäure das entgegengesetzte Verhalten gezeigt hatte.

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle III.

$w_o = 0 \cdot 323$ bis $0 \cdot 340$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 1645$; $A = 0 \cdot 0124$; $C = 22 \cdot 03$; $a = 1 \cdot 66$;

$w_o = 0 \cdot 323$; $w_m = 0 \cdot 326$; $c_m = 0 \cdot 1642$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4 k	10^4 k/c_m
0·5	1·70	1·70	1·66	+0·04	—	—
118·3	1·34	1·37	1·38	—0·01	7·2	44
292·1	1·02	1·10	1·05	+0·05	6·2	38
503·0	0·79	0·93	0·75	+0·18	5·0	31
				Mittelwerte...	5·7	35

k ber. $= 0 \cdot 000686$;

$f\,^0/_0 = -20 \cdot 4$; $v = 0 \cdot 62$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 1644$; $A = 0 \cdot 0124$; $C = 22 \cdot 01$; $a = 1 \cdot 66$;

$w_o = 0 \cdot 323$; $w_m = 0 \cdot 325$; $c_m = 0 \cdot 1642$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	1·72	1·72	—	—
95·0	1·40	1·43	0·00069	0·0042
292·0	1·01	1·09	0·00063	0·0039
		Mittelwerte...	0·0064	0·0040

k ber. $= 0 \cdot 000686$;

$f\,^0/_0 = -7 \cdot 2$; $v = 0 \cdot 22$.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1888$; $A = 0 \cdot 0111$; $C = 25 \cdot 27$; $a = 1 \cdot 48$;

$w_o = 0 \cdot 330$; $w_m = 0 \cdot 333$; $c_m = 0 \cdot 1880$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·75	1·55	1·55	—	—
149·7	1·15	1·21	0·00059	$0 \cdot 0031_8$
222·0	0·97	1·06	0·00066	$0 \cdot 0034_8$
389·5	0·72	0·88	0·00058	$0 \cdot 0030_9$
648·0[1]	0·36	0·62	0·00058	$0 \cdot 0031_1$
		Mittelwerte...	0·00059	$0 \cdot 0031_5$

k ber. $= 0 \cdot 000677$;

$f\,\% = -14 \cdot 7$; $v = 0 \cdot 40$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3318$; $A = 0 \cdot 0096$; $C = 22 \cdot 07$; $a = 0 \cdot 64$;

$w_o = 0 \cdot 340$; $w_m = 0 \cdot 343$; $c_m = 0 \cdot 3307$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	0·68	0·68	—	—
96·6	0·37	0·42	0·0019	0·0057
96·8	0·38	0·43	0·0018	0·0054
143·4	0·32	0·39	0·0015	0·0045
143·5	0·28	0·35	0·0018	0·0055
240·6	0·14	0·21	0·0020	0·0061
240·9	0·15	0·22	0·0019	0·0058
335·1	0·02	0·18	0·0016	0·0050
335·2	0·03	0·19	0·0016	0·0048
454·5	—0·08	0·14	0·0015	0·0044
		Mittelwerte...	$0 \cdot 0017_3$	0·0052

k ber. $= 0 \cdot 00171$;

$f\,\% = +1 \cdot 2\,\%$; $v = 0 \cdot 014$.

[1] Cl-Bestimmung 24·93 cm^3 (ber. 25·01).

Nr. 5*.

$c = 0\cdot6340$; $A = 0\cdot0078$; $C = 36\cdot92$; $a = 0\cdot45_5$;

$w_o = 0\cdot330$; $w_m = 0\cdot333$; $c_m = 0\cdot6333$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·8	0·47	0·47	0·45	+0·02	—	—
28·0	0·28	0·33	0·31	+0·02	0·0050	0·0079
28·1	0·28	0·33	0·31	+0·02	0·0050	0·0078
52·9	0·08	0·17	0·22	—0·05	0·0081	0·0128
53·0	0·17	0·26	0·22	+0·04	0·0046	0·0072
93·1	—0·02	0·14	0·13	+0·01	0·0055	0·0087
93·2	0·00	0·16	0·13	+0·03	0·0049	0·0077
				Mittelwerte...	0·0056	0·0088

k ber. $= 0\cdot00588$;

$f\,{}^0\!/_0 = -5\cdot0$; $v = 0\cdot042$.

Nr. 6*.

$c = 0\cdot3162$; $A = 0\cdot0096$; $C = 37\cdot05$; $a = 1\cdot13$;

$w_o = 0\cdot329$; $w_m = 0\cdot332$; $c_m = 0\cdot3154$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
1·0	1·21	1·21	—	—
53·4	0·88	0·92	0·00164	0·0052
215·2	0·36	0·53	0·00153	0·0048
381·9	—0·03	0·27	0·00162	0·0052
		Mittelwerte...	0·00158	0·0050

Nr. 7*.

$c = 0\cdot1581$; $A = 0\cdot0096$; $C = 18\cdot52$; $a = 1\cdot13$;

$w_o = 0\cdot329$; $w_m = 0\cdot331$; $c_m = 0\cdot1577$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4 k	k/c_m
1·25	1·08	1·08	1·12	—0·04	—	—
94·3	1·05	1·07	1·01	+0·06	2·3	15
215·4	0·88	0·93	0·88	+0·05	3·9	24
382·1	0·68	0·77	0·72	+0·05	4·3	27
575·0	0·44	0·57	0·58	—0·01	5·1	33
				Mittelwerte...	4·5	29

k ber. $= 0\cdot000504$;

$f\,\%_0 = -12\cdot0$; $v = 0\cdot25$.

Tabelle IV.

$w_o = 0\cdot600$ bis $0\cdot644$.

Nr. 1.

$c = 0\cdot1640$; $A = 0\cdot0124$; $C = 21\cdot96$; $a = 1\cdot65$;

$w_0 = 0\cdot636$; $w_m = 0\cdot638$; $c_m = 0\cdot1638$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·45	1·73	1·73	1·65	+0·09	—	—
112·6	1·48	1·49	1·53	—0·04	0·00042	0·0026
309·6	1·22	1·26	1·32	—0·06	0·00039	0·0024
711·7	0·96	1·05	0·98	+0·07	0·00028	0·0017
				Mittelwerte ...	0·00031	0·0019

k ber. $= 0\cdot000320$;

$f\,\%_0 = -3\cdot3$; $v = 0\cdot10$.

Nr. 2.

$c = 0\cdot1645$; $A = 0\cdot0124$; $C = 22\cdot03$; $a = 1\cdot66$;

$w_o = 0\cdot638$; $w_m = 0\cdot640$; $c_m = 0\cdot1643$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·55	1·59	1·59	1·66	—0·07	—	—
159·7	1·37	1·39	1·48	—0·09	0·00048	0·0029
499·0	1·02	1·08	1·15	—0·07	0·00037	0·0023
				Mittelwerte ...	0·00039	0·0024

k ber. $= 0\cdot000320$;

$f\,\%_0 = +17\cdot9$; $v = 0\cdot55$.

Nr. 3.

$c = 0\cdot1888$; $A = 0\cdot0111$; $C = 25\cdot27$; $a = 1\cdot48$;

$w_o = 0\cdot600$; $w_m = 0\cdot602$; $c_m = 0\cdot1884$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·6	1·57	1·57	—	—
150·3	1·31	1·33	0·00031	0·00166
241·0	1·17	1·21	0·00037	0·00194
455·8	0·87	0·94	0·00043	0·00230
648·2	0·72	0·82	0·00040	0·00211
		Mittelwerte ...	0·00040	0·00211

k ber. $= 0\cdot000412$

$f\,\%_0 = +3\cdot0$; $v = 0\cdot082$.

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 6420$; $A = 0 \cdot 0081$; $C = 42 \cdot 71$; $a = 0 \cdot 54$;

$w_o = 0 \cdot 644$; $w_m = 0 \cdot 647$; $c_m = 0 \cdot 6413$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0·9	0·53	0·53	0·54	—0·01	—	—
42·8	0·29	0·34	0·36	—0·02	0·0047	0·0074
42·9	0·29	0·34	0·36	—0·02	0·0047	0·0074
73·7	0·19	0·27	0·26	+0·01	0·0041	0·0064
73·8	0·20	0·28	0·26	+0·02	0·0039	0·0061
92·1	0·14	0·24	0·22	+0·02	0·0039	0·0060
92·2	0·19	0·29	0·22	+0·07	0·0030	0·0046
				Mittelwerte...	0·0039	0·0061

k ber. $= 0 \cdot 00430$;

$f\,^0/_0 = 10 \cdot 1$; $v = 0 \cdot 10$.

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 3316$; $A = 0 \cdot 0096$; $C = 22 \cdot 06$; $a = 0 \cdot 64$;

$w_o = 0 \cdot 615$; $w_m = 0 \cdot 619$; $c_m = 0 \cdot 3312$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	0·70	0·70	—	—
118·5	0·48	0·50	0·00091	$0 \cdot 0027_8$
173·8	0·40	0·44	0·00094	$0 \cdot 0028_8$
174·0	0·43	0·47	0·00077	$0 \cdot 0023_3$
287·8	0·31	0·37	0·00083	$0 \cdot 0025_0$
407·5	0·22	0·30	0·00081	$0 \cdot 0024_4$
527·0	0·13	0·24	0·00081	$0 \cdot 0024_5$
		Mittelwerte...	0·00083	$0 \cdot 0025_0$

k ber. $= 0 \cdot 000830$;

$f\,^0/_0 = 0$; $v = 0$.

Nr. 6*.

$c = 0{\cdot}6765$; $A = 0{\cdot}0078$; $C = 39{\cdot}38$; $a = 0{\cdot}45_5$;

$w_o = 0{\cdot}639$; $w_m = 0{\cdot}642$; $c_m = 0{\cdot}6758$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	x/c_m
0·8	0·44	0·44	0·45	—0·01	—	—
49·6	0·15	0·21	0·23	—0·02	0·0076	0·0112
49·7	0·24	0·30	0·23	+0·07	0·0036	0·0054
50·0	0·23	0·29	0·23	+0·06	0·0039	0·0058
68·9	0·07	0·15	0·18	—0·03	0·0070	0·0103
94·4	0·06	0·17	0·13	+0·04	0·0045	0·0067
94·7	0·09	0·20	0·13	+0·07	0·0038	0·0056
				Mittelwerte...	0·0050	0·0073

k ber. $= 0{\cdot}00580$;

$f\,\% = -16{\cdot}0$; $v = 0{\cdot}13$.

Die Zahlen zeigen deutlich, daß auch hier wieder die Geschwindigkeitskonstanten sowohl weit rascher als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration zunehmen:

$w_m = 0{\cdot}325$ bis $0{\cdot}343$.

c_m........	0·1577	0·1642	0·1642	0·1880	0·3154	0·3307	0·6333
$\frac{k}{c_m}.10^4$	29	35	40	31·5	50	52	88
c_m-A....	0·1481	0·1518	0·1518	0·1769	0·3058	0·3211	0·6255
$\frac{k}{c_m-A}.10^4$	30	37	41	33	52	55	90

$w_m = 0{\cdot}602$ bis $0{\cdot}647$.

c_m..............	0·1638	0·1643	0·1884	0·3312	0·6413	0·6758
$\frac{k}{c_m}.10^4$.....	19	24	21	25	61	73
c_m-A..........	0·15Ī4	0·1519	0·1773	0·3216	0·6332	0·6680
$\frac{k}{c_m-A}.10^4$.....	20	26	23	26	62	75

3. Die Verseifung des Nikotinsäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Der Ester wurde nach der Angabe von Camps[1] dargestellt. Bei vermindertem Druck (49 *mm*, 134 bis 136°) destilliert, wurde er als vollkommen klares Liquidum gewonnen, während bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein leicht gelblich gefärbtes Destillat erhalten wurde. Nachstehend führe ich nun einige Verseifungsversuche mit wasserarmen und wasserreicheren weingeistigen Lösungen an.

Tabelle V.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6403$; $E = 0\cdot0258$; $C = 37\cdot28$; $e = 1\cdot50$;

$w_0 = 0\cdot028$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber.[2]
186·0	36·90	—	36·82
281·3	36·65	—	36·58
450·4	36·18	—	36·18
644·0	35·80	35·75	35·70

[1] Arch. d. Pharm., XL, 355 (1902).

[2] C ber. $= \frac{C}{10^{k_1 t}}$, wenn k_1 die Konstante der Chloräthyl-Bildungsgeschwindigkeit (für Brigg'sche Logarithmen) ist; doch gibt diese Art der Berechnung gegenüber der gewöhnlich angewandten, einfacheren (C ber. $=$ $= C - k_2 C t$, wenn $k_2 = 2\cdot303\, k_1$) erst bei sehr langer Versuchsdauer etwas verschiedene, höhere Werte: bei Nr. 2 beträgt der Unterschied nach $454\cdot7^h$ $0\cdot01\, cm^3$, nach $600\cdot6^h$ $0\cdot003\, cm^3$, nach 820^h $0\cdot04\, cm^3$.

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6637$; $E = 0 \cdot 1120$; $C = 31 \cdot 96$; $e = 5 \cdot 39$;

$w_0 = 0 \cdot 044$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber.
0·7	31·97	—	31·96
0·8	—	31·92	
22·1	31·95	—	31·92
167·9	31·79	—	31·60
310·6	31·56	—	31·31
454·7	31·23	—	31·00
454·8	—	31·04	
600·6	30·83	—	30·71
820·0	30·38	—	30·25
820·2	—	30·16	

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1668$; $E = 0 \cdot 1135$; $C = 8 \cdot 02$; $e = 5 \cdot 47$;

$w_0 = 0 \cdot 044$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C ber. Von $t = 0$	C ber. Von $t = 1 \cdot 3$; $C = 8 \cdot 17$
1·3	8·17	—	8·02	8·17
5·0	8·17	—	8·02	8·17
191·4	8·13	—	7·96	8·12
454·4	8·13	—	7·89	8·04
454·5	—	7·95		
600·7	8·13	—	7·84	8·00
773·4	8·07	—	7·79	7·94
957·6	8·02	—	7·73	7·89
957·8	—	7·88		

Tabelle VI.

$c = 0 \cdot 6634$; $E = 0 \cdot 1130$; $C = 31 \cdot 95$; $e = 5 \cdot 44$;
$w_0 = 0 \cdot 607$; $c_m = 0 \cdot 6553$.

t	C nach der Acid- Bestimmung	C nach der Cl- Bestimmung	C ber.	x	k[1]
1·2	32·00	—	31·96	—	—
1·3	—	31·94			
96·6	32·00	—	31·86	0·14	0·0002
191·1	32·05	—	31·78	0·27	0·0003
191.2	—	31·68		—	—
360·3	32·02	—	31·63	0·39	0·0004
360·4	—	31·61		—	—
504·8	32·01	—	31·48	0·54	0·0005
624·7	31·84	—	31·38	0·46	0·0004
820·5	31·50	—	31·20	0·30	0·0003
820·6	—	31·12		—	—
				Arithmetisches Mittel...	0·00035

In wasserreicherem Alkohol ($w = 0 \cdot 607$) findet demnach sicher Verseifung statt. Da nach der gleich mitzuteilenden Formel für das w und c der Tabelle VI die Veresterungskonstante sich zu 0·00498 berechnet, so wären im Gleichgewicht zirka 6 bis 7 Prozent freie Säure vorhanden, die Verseifung kommt also erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht. Auch in wasserarmem Alkohol scheint Verseifung einzutreten — wenigstens bei $w = 0 \cdot 044$ —, doch kommt sie innerhalb der Zeiten und Nikotinsäurekonzentrationen, auf die sich die Veresterungsversuche beziehen, jedenfalls nicht in Betracht.

[1] k (für Brigg'sche Logarithmen) berechnet nach den bei den Monooxybenzoesäuren (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 72 [1907]) gegebenen Ausführungen.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei den früher untersuchten Säuren als Funktionen vom Wassergehalt und von der gesamten Salzsäurekonzentration darstellen. Man erhält so:

$$\frac{1}{k} = -77\cdot5 + \frac{128\cdot9}{c} - \frac{0\cdot5333}{c^2} + \left(1451 - \frac{1221}{c} + \frac{247\cdot8}{c^2}\right) w + \left(-4460 + \frac{3566}{c} - \frac{439\cdot5}{c^2}\right) w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $0\cdot65$ und für HCl-Gehalte zwischen $0\cdot16$ und $0\cdot66$. Für »absoluten« Alkohol (etwa w bis 0·04) auch noch bis $c = 0\cdot10$.

Die nach obiger Gleichung berechneten k (für Brigg'sche Logarithmen), die Werte für $f\,^0/_0$ und v sowie für $(a-x)$[1] in jenen Fällen, wo sich eine Rückrechnung als angezeigt erwies, sind bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben.

Man ersieht daraus, daß die Formel die Versuche gut darstellt.

Isonikotinsäure.

(3-Pyridincarbonsäure.)

Die Löslichkeit des Chlorhydrats dieser Säure in alkoholischer Salzsäure ist nicht kleiner, sondern größer als die der Säure in Alkohol, während bei den früher untersuchten Säuren das umgekehrte Verhältnis zu konstatieren war.

Bei 40 bis 45° lösen sich im Liter 99·93prozentigen Alkohols etwa 0·020 bis 0·025 Mole Säure, bei 25° sehr erheblich weniger. Dagegen trat bei gleichfalls 99·93prozentigem Alkohol, 0·1605 Molen HCl und 0·0216 Molen Isonikotinsäure bei 25° noch keine Ausscheidung von Chlorhydrat ein. Die Isonikotinsäure ist also in Alkohol erheblich schlechter, in alkoholischer Salzsäure (also das Chlorhydrat) dagegen erheblich besser löslich als die Nikotinsäure.

---

[1] Wegen der durchwegs sehr geringen Nikotinsäurekonzentrationen wurde auch bei den Versuchen in »absolutem« Alkohol mit der sogenannten mittleren Wasserkonzentration gerechnet.

Bei den nachstehend angegebenen Versuchsreihen wurde durchwegs Rosolsäure als Indikator verwendet. 0·0928 *g* der Isonikotinsäure, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 311 bis 312°[1] zeigte, verbrauchten mit diesem Indikator 8·90 cm^3 einer 0·085 35 normalen Barytlauge (ber. 8·83 cm^3).

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0\cdot1604$; $A = 0\cdot0216$; $C = 9\cdot34$; $a = 1\cdot26$;

Alkohol: $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78542$.

$w_o = 0\cdot028$; $w_m = 0\cdot035$; $c_m = 0\cdot1595$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·3	1·26	1·26	—	—
23·8	1·13	1·14	0·00179	0 0112
65·7	0·83	0·86	0·00251	0·0157
117·7	0·62	0·68	0·00227	0·0142
183·6	0·43	0·52	0·00209	0 0131
280·5	0·32	0·45	0·00159	0·0100
		Mittelwerte...	0·00193	0·0123

Nr. 2.

$c = 0\cdot1604$; $A = 0\cdot0216$; $C = 9\cdot34$; $a = 1\cdot26$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot036$; $c_m = 0\cdot1592$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·6	1·25	1·25	—	—
39·9	0·92	0·94	$0\cdot0031_7$	0·0198
65·8	0·82	0·85	$0\cdot0025_9$	0·0161
135·6	0·52	0·58	$0\cdot0024_8$	0·0155
232·3	0·28	0·39	$0\cdot0021_9$	0·0137
335·1	0·15	0·31	$0\cdot0018_6$	0·0114
401·8	0·05	0·24	$0\cdot0017_9$	0·0113
		Mittelwerte...	$0\cdot0021_1$	0·0132

[1] Camps gibt 315° an (Arch. f. Pharm., XL [1902], 359), Skraup 317° (Monatshhefte für Chemie, *17*, 369 [1896]), Weidel und Herzig 307·5° (Monatshefte für Chemie, *1*, 41 [1880]); außerdem sind noch tiefere Schmelzpunkte in der Literatur angegeben.

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3227;\quad A = 0 \cdot 0185;\quad C = 18 \cdot 79;\quad a = 1 \cdot 08;$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 034;\ c_m = 0 \cdot 3219.$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·2	1·08	1·08	—	—
21·4	0·80	0·83	0·0053	0·0165
44·8	0·53	0·58	0·0060	0·0186
52·0	0·49	0·54	0·0059	0·0179
71·8	0·37	0·46	0·0052	0·0160
141·0	0·05	0·22	0·0049	0·0152
		Mittelwerte...	0·0054	0·0164

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 3294;\quad A = 0 \cdot 0189;\quad C = 19 \cdot 19;\quad a = 1 \cdot 10;$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 036;\quad c_m = 0 \cdot 3288.$

			10^4			
t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k^1	$k/c_m{}^1$
0·5	1·03	1·03	—	—	—	—
22·9	0·69	0·72	81	245	68	206
45·15	0·47	0·53	70	214	64	194
45·25	0·45	0·51	74	224	67	205
72·2	0·26	0·35	69	210	65	197
123·7	0·08	0·23	55	167	53	160
123·8	0·02	0·17	66	200	65	197
		Mittelwerte...	68	208	63	192

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 6458; \quad A = 0 \cdot 0185; \quad C = 37 \cdot 60; \quad a = 1 \cdot 08;$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 035; \quad c_m = 0 \cdot 6452.$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·5	1·12	1·12	—	—
5·6	0·81	0·82	0·0212	0·0329
21·15	0·33	0·38	0·0214	0·0332
21·30	0·37	0·42	0·0192	0·0298
28·7	0·24	0·31	0·0189	0·0292
28·8	0·19	0·26	0·0214	0·0332
48·10	0·02	0·14	0·0184	0·0286
		Mittelwerte...	0·0200	0·0310

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 6458; \quad A = 0 \cdot 0185; \quad C = 37 \cdot 60; \quad a = 1 \cdot 08;$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0 \cdot 035; \quad c_m = 0 \cdot 6452.$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·6	1·10	1·10	—	—
5·4	0·82	0·83	0·0210	0·0326
21·1	0·38	0·43	0·0189	0·0293
21·3	0·45	0·50	0·0157	0·0243
24·2	0·32	0·38	0·0187	0·0290
29·7	0·29	0·36	0·0161	0·0249
48·0	0·09	0·21	0·0148	0·0230
48·2	0·02	0·14	0·0184	0·0285
		Mittelwerte...	0·0173	0·0268

Nr. 7.

$c = 0\cdot3216$; $A = 0\cdot0216$; $C = 37\cdot67$; $a = 2\cdot53$;

Alkohol wie bei Nr. 1.

$w_m = 0\cdot036$; $c_m = 0\cdot3209$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c
0·5	2·50	2·50	—	—
21·5	1·63	1·68	0·0083	0·0258
48·4	1·00	1·12	0·0073	0·0228
99·3	0·29	0·53	0·0068	0·0213
		Mittelwerte...	0·0072	0·0225

Ordnet man obige Versuche nach steigenden Werten von c_m, so erhält man:

c_m........	0·1592	0·1595	0·3209	0·3219	0·3288	0·6452	0·6452
$10^4 \frac{k}{c_m}$	132	123	225	164	208 (192)	310	268
$c_m - A$	0·1376	0·1379	0·2993	0·3034	0·3099	0·6267	0·6267
$10^4 \frac{k}{c_m - A}$	153	140	240	178	219 (203)	315	276
$10^3 w_m$....	36	35	36	34	36	35	35

Man ersieht daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl rascher wächst als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration.

Vergleich der Pyridincarbonsäuren untereinander und mit früher untersuchten Säuren.

Vergleicht man die Pyridincarbonsäuren mit den Amidobenzoesäuren, so fällt nebst den bereits eingangs erwähnten Verschiedenheiten auch noch auf, daß der Ersatz der CH-Gruppe durch N in 1(*o*)-Stellung einen weit weniger, in 2(*m*)- und 3(*p*)-Stellung einen weit stärker verzögernden Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt als die Substitution von H durch NH_2.

Während für $c' = 0 \cdot 3333$ und $w = 0 \cdot 052$ das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure 1 : 0·012 : 0·673 : 0·698[1] ist, findet man für das Verhältnis der Benzoesäure zur 1-, 2- und 3-Pyridincarbonsäure 1 : 0·056 : 0·167 : 0·343 bei $c = 0 \cdot 3333$ und $w = 0 \cdot 040$.

Die Unterschiede der Veresterungsgeschwindigkeiten der *o*-Säure zu denen der *m*- und *p*-Säure sind demnach bei den drei Pyridinmonocarbonsäuren — 1 : 2·97 : 6·08[1] — weit geringer als bei den drei Amidobenzoesäuren, wo das Verhältnis der Konstanten von *o*-, *m*- und *p*-Säure = 1 : 57·5 : 59·7[2] gefunden wurde. Dagegen verestert die Isonicotinsäure ungefähr doppelt so schnell wie die Nicotinsäure, die *p*-Amidobenzoesäure aber nur unmerklich schneller als die *m*-Amidobenzoesäure.

Das Verhältnis der Konstanten der Nikotinsäure bei verschiedenen HCl- und H_2O-Konzentrationen weicht auch zum Teil recht beträchtlich von dem der Benzoesäure und somit auch der übrigen bisher untersuchten monosubstituierten Benzoesäuren ab.

Dabei muß allerdings bemerkt werden, daß die für die Nikotinsäure erhaltenen Zahlen wegen der äußerst geringen Löslichkeit dieser Säure (beziehungsweise ihres Chlorhydrats) in alkoholischem Chlorwasserstoff verhältnismäßig unsicher, die Werte für $w = 0 \cdot 72$ außerdem, wenngleich nicht erheblich, extrapoliert sind.

Wir finden:

1. Für gleiche HCl-Konzentration verzögert ein bestimmter Wasserzusatz die Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure meist in geringerem Grade als die der Benzoesäure.

Die Werte der k für $w = 0 \cdot 052$ gleich 1·000 gesetzt, erhält man:

	Nikotinsäure	Benzoesäure	M[3]
Für $c = 0 \cdot 1667$:			
bei $w = 0 \cdot 3333$....	0·465	0·352	—
bei $w = 0 \cdot 720$....	0·244	0·164	0·185

[1] Für $c = 0 \cdot 3333$; $w = 0 \cdot 040$.

[2] Für $c' = 0 \cdot 3333$; $w = 0 \cdot 052$.

[3] M ist das Mittel aus den Faktoren der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitro-, *m*- und *p*-Amido-, *m*- und *p*-Oxy- und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

	Nikotinsäure	Benzoesäure	M
Für $c = 0 \cdot 3333$:			
bei $w = 0 \cdot 3333$....	0·552	0·463	—
bei $w = 0 \cdot 720$	0·207	0·210	0·220
Für $c = 0 \cdot 6667$:			
bei $w = 0 \cdot 3333$....	0·759	0·598	—
bei $w = 0 \cdot 720$	0·647	0·317	0·375.

2. Bei gleicher Wasserkonzentration vergrößert Erhöhung der HCl-Konzentration von $^1/_6$- auf $^1/_3$normal die Konstanten der Nikotinsäure ungefähr gleich stark, Erhöhung der Chlorwasserstoffmenge von $^1/_3$- auf $^2/_3$normal dagegen erheblich stärker als die der Benzoesäure.

Setzt man die jeweiligen Konstanten für $c = 0 \cdot 1667$ gleich 1·00, so erhält man:

	Nikotinsäure	Benzoesäure	M
Für $w = 0 \cdot 3333$:			
bei $c = 0 \cdot 3333$....	3·19	2·68	—
bei $c = 0 \cdot 6667$....	11·06	6·49	—
Für $w = 0 \cdot 720$:			
bei $c = 0 \cdot 3333$....	2·29	2·74	2·74
bei $c = 0 \cdot 6667$....	18·02	7·75	8·81

3. Auch das Verhältnis der Konstanten für $^1/_6$-, $^1/_3$- und $^2/_3$-normaler HCl ist bei $w = 0 \cdot 3333$ und $w = 0 \cdot 720$ bei der Nikotinsäure nicht unerheblich verschieden, bei der Benzoesäure dagegen noch angenähert gleich.

Verhältnis der Konstanten der Nikotinsäure:

für $w = 0 \cdot 3333$	1 : 3·19 : 11·06
für $w = 0 \cdot 720$	1 : 2·29 : 18·02

Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure:

für $w = 0 \cdot 3333$	1 : 2·68 : 6·49
für $w = 0 \cdot 720$	1 : 2·74 : 7·75

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Picolinsäure bei 25° in wasserarmem Alkohol zwischen $^1/_6$- und $^1/_3$normaler HCl-Konzentration langsamer als letztere, zwischen $^1/_3$- und $^2/_3$normaler HCl aber letzterer ungefähr proportional wachsen.

Es wird gezeigt, daß die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure und der Isonikotinsäure bei 25° und in wasserarmen, weingeistigen Lösungen sowohl rascher als die gesamte als auch als die freie HCl-Konzentration zunehmen.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure bei 25° auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffes durch eine Formel dargestellt.

Es wird die Löslichkeit der Picolinsäure und der Nikotinsäure in »absolutem« Alkohol bei 25° gemessen.

Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Nikotinsäureäthylesters weder in wasserarmem noch in wasserreicherem alkoholischen Chlorwasserstoff neben der Veresterung, außer bei sehr weit vorgeschrittenem Umsatze, in Betracht kommt.

Es wird das Verhalten der Pyridincarbonsäuren mit dem der Benzoesäure und der Amidobenzoesäuren verglichen, wobei sich gewisse Abweichungen ergeben.

Die Isonikotinsäure verestert am schnellsten, die Picolinsäure am langsamsten.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor R. Wegscheider für die Veranlassung zu dieser Arbeit und sein Interesse an ihrem Fortschritt bestens zu danken.

Über das Pinakon des Diäthylketons und seine durch Säurewirkung entstehenden Derivate

von

Dr. **Maximilian Samec.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1907.)

Bekanntlich hat Butlerow[1] nachgewiesen, daß das durch Reduktion des Dimethylketons erhaltene Pinakon unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure Wasser abspaltet und in das Keton (Pinakolin) $(CH_3)_3.C.COCH_3$ übergeht, indem eine Methylgruppe mit dem benachbarten Hydroxyl Platz wechselt. Lieben[2] hat darauf aufmerksam gemacht, daß, wenn man einen Platzwechsel von **H** mit einem benachbarten **OH** annimmt, um die Bildung von Aldehyden oder Ketonen aus 1, 2-Glykolen durch Wirkung verdünnter Säuren zu erklären, und wenn man in analoger Weise beim Pinakon (aus Dimethylketon) einen Platzwechsel von Methyl mit einem benachbarten **OH** annimmt, daraus noch keineswegs folgt, daß auch schwerere Alkyle wie Äthyl, Propyl und dergleichen hinreichende Beweglichkeit besitzen, um eines solchen Austausches gegen ein benachbartes OH fähig zu sein. In der Tat haben die auf seine Anregung unternommenen Versuche über Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Pinakone aus Dipropylketon (Zumpfe),[3] Diäthylketon (S. Kohn),[4] Äthylpropylketon (Gold-

[1] Liebig's Annalen, *174,* 125.

[2] Monatshefte für Chemie, *26,* 36 und *23,* 64 und 72.

[3] Ibid., *25,* 124 (1904).

[4] Ibid., *26,* 111 (1905).

berger und Tandler)[1] zu dem Ergebnis geführt, daß hier kein zur Gruppe der Ketone gehöriges Pinakolin, sondern ein damit isomeres Oxyd und zugleich ein Kohlenwasserstoff entsteht, der um 1 Molekül H_2O weniger als das Oxyd und um 2 Moleküle H_2O weniger als das untersuchte Pinakon enthält. Andrerseits zeigten die Versuche von Herschmann[2] sowie von Braun und Kittel[3] an dem Pinakon aus Methyläthylketon, daß in diesem Falle, in welchem neben Äthyl auch ein Methyl an die C.OH-Guppe gebunden ist, ähnlich wie beim Pinakon aus Dimethylketon, ein ketonartiges Pinakolin erhalten wird. Die angeführten Versuche sprechen also ganz im Sinne von Lieben's Vermutung dafür, daß, ähnlich wie in 1, 2-Glykolen unter dem Einfluß verdünnter Säuren ein H mit einem an das benachbarte C gebundenen OH Platz wechseln kann, ein solcher Platzwechsel auch zwischen CH_3 und OH bei den Pinakonen (die ja auch 1, 2-Glykole sind) erfolgen kann, daß dagegen die höheren Alkyle wie C_2H_5, C_3H_7 etc. die hiezu erforderliche Beweglichkeit anscheinend nicht mehr besitzen. Es hat sich ferner herausgestellt, daß die aus Pinakonen, in welchen C.OH an höhere Alkyle als CH_3 gebunden ist, entstehenden, den Pinakolinen isomeren Sauerstoffverbindungen $C_nH_{2n}O$ den chemischen Charakter von Oxyden haben, wobei wohl anzunehmen ist, daß dieselben einen Ring enthalten und dort das Sauerstoffatom ein Glied dieses Ringes bildet. Man darf ferner annehmen, daß diese Oxyde keine 1, 2-Oxyde sind, da sie, mit Wasser erhitzt, nicht die Pinakone regenerieren. Die zugleich mit den Oxyden entstehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} scheinen den Oxyden ähnlich konstituiert zu sein und auch einen Ring zu enthalten, weshalb sie nur Br_2 zu addieren vermögen. Die aus ihnen durch Wasserstoffaddition hervorgehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} vermögen überhaupt kein Brom zu addieren, scheinen also wohl denselben Ring zu enthalten wie die C_nH_{2n-2}.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1473 (1905).
[2] Ibid., *14*, 233 (1893).
[3] Ibid., *27*, 803 (1906).

Die Konstitution der Oxyde $C_nH_{2n}O$ und der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} womöglich weiter aufzuklären, war der Zweck der folgenden auf Prof. Lieben's Aufforderung ausgeführten Versuche.

Darstellung des Pinakons.

Zu meinen Versuchen verwendete ich das Diäthylketon, welches mit Natrium zu Pinakon reduziert wurde. Dabei schloß ich mich wesentlich an die Angaben Schramm's[1] und Kohn's[2] an, doch gelang es durch einige Modifikationen, die Ausbeuten an Pinakon einigermaßen zu verbessern.

Je 500 *g* Keton wurden in gleicher Menge Äther gelöst und mit 20% Pottaschelösung, deren Volum etwa das $1^1/_2$ fache der Ketonäthermischung war, unterschichtet. Darauf wurden sehr kleine Natriumstücke unter guter Wasserkühlung eingetragen, wobei jede zu stürmische Reaktion hintangehalten wurde. Nach etwa 3 Tagen war das gesamte Natrium in Reaktion gebracht worden und das alkalische Gemisch 4 Tage im Schacherl-Apparate mit Äther extrahiert.

Nachdem unter gewöhnlichem Drucke der Äther, das Carbinol und unverändertes Keton abdestilliert worden waren, setzte ich die Destillation bei 20 *mm* Druck fort, wobei ich die Fraktionen bis 110° I, 110 bis 130° II, 130 bis 145° III und 145 bis 160° IV gesondert auffing. Nach einigem Fraktionieren erhielt ich zwei Körper, von denen der erste bei 122° destillierte, beim Abkühlen auf 0° erstarrte und mit dem Pinakon identisch war. Der zweite ging bei 153 bis 155° (20 *mm*) konstant über. Da weder Schramm noch Kohn diese Fraktion beobachtet hatten, ging ich an die Untersuchung derselben

Phoron ex Diäthylketon.

Der letzterwähnte Körper hatte eine ölige Konsistenz, besaß einen angenehm harzigen Geruch und zeigte schwach lichtgrüne Farbe. Bei Abkühlen wurde die Flüssigkeit leimartig, schied aber auch bei —80° keine Kristalle ab. Mit Wasser

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges., *16*, 1584.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 111.

nicht mischbar, löst sie sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Von der Tatsache ausgehend, daß Schramm[1] bei der Reduktion des Methyläthylketons in Benzollösung ein phoronartiges Derivat beobachtet hatte, das seitdem Braun und Kittel[2] weiter untersucht haben, leitete ich meine weiteren Untersuchungen ein.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1676 *g* Substanz 0·4976 *g* CO_2 (0·1357 *g* C) und 0·1744 *g* H_2O (0·0194 *g* H).
II. 0·1704 *g* Substanz 0·5061 *g* CO_2 (0·1380 *g* C) und 0·1787 *g* H_2O (0·0198 *g* H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{26}O$
	I	II	
C	80·97	80·99	81·08
H	11·58	11·62	11·81

Um die vermutlichen zwei doppelten Bindungen nachzuweisen, wurde eine gewogene Menge der Flüssigkeit in Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° eine Schwefelkohlenstoff-Bromlösung zutropfen gelassen.

0·7592 *g* Substanz entfärbten 12·91 cm^3 Bromlösung, welche in 1 cm^3 0·0821 *g* Br enthielt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$
Br..........	139·6	144·1

Die Molekulargröße wurde im Vakuum nach Bleier-Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit ermittelt.

Es gaben:

0·0138 *g* Substanz eine Druckzunahme von 65 *mm*, woraus nach der Formel

$$M = \frac{\text{Substanz.Konstante}}{\text{Druckerhöhung}}$$

für die Konstante 1060 das Molekulargewicht 225 folgte.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O$: $M = 222$.

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges., *16*, 1584.

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 805 (1906).

Der Körper zeigt also ganz die prozentuelle Zusammensetzung des erwarteten Phorons. Um auch seine Ketonnatur nachzuweisen, wurde die Einwirkung von Hydroxylamin untersucht.

Oximierung.

Zur Darstellung des Oxims wurde die auf 5 *g* Substanz berechnete Menge Hydroxylamin (1 Mol auf 1 Mol) mit der äquivalenten Menge 20prozentiger Sodalösung aus dem Chlorhydrate in Freiheit gesetzt und zur filtrierten Lösung desselben die in Alkohol gelöste Substanz eingetragen. Das Gemenge wurde einen Tag stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols durch mehrere Tage hindurch erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das Reaktionsgemisch mit Äther extrahiert. Bei dreimaliger Wiederholung des Versuches fand sich im ätherischen Extrakte immer nur unverändertes Ausgangsmaterial vor. Dann wurden auf 1 Mol der in Alkohol gelösten Substanz $1^1/_2$ Mole der salzsauren Base und 6 Mole Kaliumhydroxyd[1] in Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Gemisch zwei Tage erwärmt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand einmal mit Äther durchgeschüttelt, wobei das Keton in Lösung ging, sodann drei Tage extrahiert. Beim Verdampfen des getrockneten Äthers schieden sich gelbbraune Kristalle ab. Diese erweichten beim Erwärmen allmählich und waren bei 52° geschmolzen; ein scharfer Schmelzpunkt konnte aber nicht beobachtet werden. Die Kristalle gaben sehr starke Stickstoffreaktion. Bei der quantitativen Stickstoffbestimmung lieferten:

0·1420 *g* Substanz 7·22 cm^3 N bei 740 *mm* und 16° C., entsprechend 0·0082 *g* N.

100 Teile enthalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{27}NO$
N	5·78	5·91

---

[1] Vergl. Auwers, Ber. der Deutschen chem. Ges., *22*, 605.

Diesen Befunden zufolge ist tatsächlich durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus drei Molekülen Keton ein ungesättigtes Keton nach Art des Phorons entstanden. Unter der Annahme, daß die der Carboxylgruppe benachbarten Methylenwasserstoffe als Wasser austreten, blieben für das Phoron zwei Strukturmöglichkeiten offen, nämlich:

$$(C_2H_5)_2C = C(CH_3) - C(C_2H_5) = C(CH_3) - CO - C_2H_5$$

oder:

$$(C_2H_5)_2C = C(CH_3)COC(CH_3) = C(C_2H_5)_2.$$

Ich versuchte nun, das Phoron zu oxydieren.

Oxydation des »Phorons« mit Kaliumpermanganat.

10*g* »Phoron« wurden mit wenig Wasser unterschichtet und portionenweise etwa 4prozentige kalte alkalische Chamäleonlösung in solcher Menge eingetragen, daß auf 1 Mol Phoron 4 Sauerstoffatome kamen (19*g* $KMnO_4$). Das ganze Permanganat wurde binnen 8 Stunden in der Kälte unter Abscheidung von Braunstein entfärbt; der Geruch verschwand fast gänzlich. Durch die filtrierte alkalische Lösung wurde ein kräftiger Dampfstrom durchgeschickt, wobei nur geringe Mengen unveränderten Phorons übergingen. Darauf wurde der Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und nochmals mit Wasserdampf destilliert, während dafür Sorge getragen wurde, daß das Volum der sauren Flüssigkeit möglichst konstant blieb. Nachdem die übergehende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr gezeigt hatte, wurde das Destillat mit überschüssigem Silberoxyd 2 Stunden gekocht, filtriert und die gebildeten Silbersalze in vier Fraktionen kristallisieren gelassen; jedes dieser Kristallgemische wurde dann noch in zwei Fraktionen zerlegt.

Die erstausgefallenen Silbersalze bildeten farblose Blättchen, die mittleren Fraktionen wiesen neben Blättchen noch glänzende Nadeln auf, während die letzten Fraktionen nur aus Nadeln bestanden.

Bei der Verbrennung lieferten die Blättchen:

I. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·1433 *g* CO_2 (0·0391 *g* C), 0·0504 *g* H_2O (0·0056 *g* H) und 0·1177 *g* Ag.

II. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·1438 *g* CO_2 (0·0391 *g* C), 0·0487 *g* H_2O (0·0054 *g* H) und 0·1180 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
	I	II	
C	19·72	19·72	19·90
H	2·83	2·72	2·76
Ag	59·39	59·53	59·66

Die Analyse der Nadeln ergab:

I. 0·1960 *g* Substanz gaben 0·1023 *g* CO_2 (0·0279 *g* C), 0·0303 *g* H_2O (0·0034 *g* H) und 0·1263 *g* Ag.

II. 0·2012 *g* Substanz gaben 0·1056 *g* CO_2 (0·0288 *g* C), 0·0316 *g* H_2O (0·0035 *g* H) und 0·1298 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
	I	II	
C	14·23	14·31	14·38
H	1·72	1·74	1·80
Ag	64·44	64·51	64·66

Der Analyse zufolge ist das schwerer lösliche Salz Silberpropionat, das leichter lösliche Silberacetat. Die Analysenresultate wurden durch die Bestimmung der Löslichkeit bestätigt. Diese wie alle im folgenden erwähnten Löslichkeitsbestimmungen wurden wie folgt ausgeführt: Ein Kölbchen von ungefähr 200 cm^3 Inhalt wurde mit dem Salze beschickt und mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge destillierten Wassers überschichtet. Der Kolbeninhalt wurde durch ein mechanisches Rührwerk in Bewegung gehalten und das ganze System auf die gegebene Temperatur konstant erwärmt. Nach Verlauf von 2 Stunden wurden zweimal je 50 cm^3 Lösung abgehoben und in einem Teile die Menge des Kations analytisch bestimmt, im zweiten Teile durch Eindampfen und Trocknen

direkt das Gewicht des in 50 cm^3 Lösung gelösten Salzes gefunden. Bei den Blättchen fanden sich in der einen Portion Lösung von 20° 0·4178 *g* Salz, während die zweite 0·3305 *g* AgCl lieferte, entsprechend 0·4169 *g* Salz.

Raupenstrauch[1] fand in 100 Teilen Wasser von 20° 0·8361 *g* Silberpropionat.

Von den Nadeln lösten sich in 50 cm^3 bei der gleichen Temperatur 0·5172 *g* und die gleiche Menge Lösung lieferte 0·4440 *g* AgCl äquivalent 0·5168 *g* Salz. Nach Raupenstrauch[1] lösen 100 Teile Wasser bei 20° 1·0371 *g* Silberacetat.

Der saure Destillationsrückstand wurde einige Tage mit Äther extrahiert, die Ätherlösung sorgfältig mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers über Schwefelsäure blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, die sehr stark saure Reaktion zeigte, in der Eis-Kochsalz-Kältemischung erstarrte und bei ungefähr —9° wieder geschmolzen war. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gelöst und die eine Portion der Lösung mit Silberoxyd gekocht. Dabei entwickelte sich Kohlendioxyd, es setzte sich Silberspiegel ab und nach dem Erkalten der filtrierten Lösung fielen nadelförmige Kristalle aus, die wiederum die Zusammensetzung des Silberacetates zeigten.

Der zweite Teil wurde mit Calciumoxyd gekocht, nach drei Stunden das Gemisch mit Kohlendioxyd gesättigt, nochmals gekocht uud filtriert. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen und die Kristalle in drei Fraktionen getrennt. Der Calciumgehalt wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure bestimmt und näherte sich bei allen drei Fraktionen 18·75%. Nun wurde die Säure aus der Mittelfraktion freigemacht und verbrannt.

I. 0·1532 *g* Substanz lieferten 0·2297 *g* CO_2 (0·0626 *g* C) und 0·0615 *g* H_2O (0·0068 *g* H).

II. 0·1604 *g* Substanz lieferten 0·2406 *g* CO_2 (0·0656 *g* C) und 0·0646 *g* H_2O (0·0072 *g* H).

---

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 587.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_4O_3$
	I	II	
C	40·87	40·90	40·91
H	4·44	4·49	4·55

Die Analyse läßt also Brenztraubensäure vermuten. Dieser Annahme entspricht völlig die Spaltung beim Kochen mit Silberoxyd, wobei sich Kohlendioxyd und Essigsäure bildete. Nach Angaben von Brezina[1] gibt das brenztraubensaure Calcium mit Ferrosulfat eine rote Farbe. Auch dies traf zu, so daß unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften der gefundenen Säure die Identität mit Brenztraubensäure als sicher angenommen werden muß.

Das Auftreten der Brenztraubensäure, Propionsäure und Essigsäure kann sowohl bei der einen als auch bei der anderen Konstitutionsformel leicht erklärt werden. Es gelang bei keiner Oxydation, eine höhere Säure zu finden, nur trat neben den Säuren noch Diäthylketon auf, welches sich ebenfalls bei beiden Formeln bilden kann. Die große Analogie mit dem Phoron macht allerdings die symmetrische Formel wahrscheinlicher.

Ich untersuchte schließlich, welches bei der Reduktion in Betracht kommende Reagens diese Kondensation des Ketons bewirkt haben mag. Alle Versuche, durch Einwirkung von Pottasche in den verschiedensten Konzentrationen das Diäthylketon zu kondensieren, blieben erfolglos. Auch verdünnte Lauge lieferte kein Kondensationsprodukt; erst eine höchst konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd ergab beim dreitägigen Schütteln das oben beschriebene Phoron, das also der Einwirkung des Natriums oder daraus entstehenden Ätznatrons seine Bildung verdankt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf das Pinakon.

Das von Kohn beobachtete, vom Verhalten des Pinakons ex Aceton abweichende Verhalten des Pinakons ex Diäthylketon gegenüber Schwefelsäure könnte möglicherweise darin

---

[1] Monatshefte für Chemie, *6*, 471.

den Grund haben, daß dem präsumtiven Pinakon gar nicht die Struktur eines substituierten Glykols zukommt. Dieser Frage näherzutreten war um so naheliegender, als Stern[1] beim Pinakon ex Phenyläthylketon keine Hydroxylgruppe mit Sicherheit nachweisen konnte.

Ich ließ auf 1 Mol reines Pinakon, welches bei höherer Zimmertemperatur flüssig ist, sowohl 1 als auch 2 Mol Zinkäthyl in Einschmelzrohren einwirken. Sofort entstand ein dicker Niederschlag und es erstarrte die ganze Masse nach einigem Stehen. Im Rohre war, ohne daß es erhitzt wurde, ein starker Druck, beim Öffnen entwich ein brennbares Gas. Der Rohrinhalt war in Äther ganz löslich. Bei Wasserzusatz fiel Zinkhydroxyd aus und es schied sich ein Öl ab, das im Vakuum von 20 *mm* bei 125° destillierte, beim Abkühlen erstarrte und somit mit dem Ausgangsprodukt identisch war. Bei einem weiteren Versuche wurde das Pinakon in Äther gelöst mit Zinkäthyl in Reaktion gebracht. Der Äther trübte sich nur ein wenig, die Gasentwicklung war die gleiche wie oben. Auch hier wurde nach dem Zersetzen mit Wasser das Pinakon zurückgewonnen. Es kommt demnach dem Pinakon der Alkoholcharakter zu und die Abweichungen müssen erst bei der Einwirkung von der Schwefelsäure gesucht werden.

Der durch Zinkäthyl entstehende Niederschlag dürfte wohl

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup C_2H_5 \\ C_2H_5 - & C - C & - C_2H_5 \\ C_2H_5ZnO \diagup & & \diagdown OZnC_2H_5 \end{matrix}$$

sein und regeneriert mit Wasser das Pinakon.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon.

Diese Reaktion wurde genau nach den Angaben Kohn's[2] durchgeführt. Nur mußte zur Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch mindestens 24 Stunden gekocht werden. Je nach Konzentration der Säure konnte die Menge des Kohlen-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1559.

[2] Ibid., *26*, 111.

wasserstoffes oder des Oxydes vergrößert werden, da konzentrierte Säure eine größere Ausbeute von Kohlenwasserstoff liefert. Auch war es möglich, aus dem Oxyd durch Schwefelsäure 1 : 4 den Kohlenwasserstoff und umgekehrt zu erhalten. Die Siedepunkte sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten ganz mit den von Kohn angegebenen überein.

Oxydationsprodukte von $C_{10}H_{20}O$.

Um Einsicht in die Konstitution dieses Körpers zu erhalten, wurden die bei der Oxydation auftretenden Spaltungsprodukte studiert.

Die wässerige Emulsion des Oxydes wurde portionenweise mit alkalischer Permanganatlösung versetzt, deren Menge so gewählt war, daß I. bei 30 *g* des Oxydes auf 1 Mol $C_{10}H_{20}O$ 2 Sauerstoffatome kamen (zirka 40 *g* $KMnO_4$).

Bei anderen 30 *g* des Oxydes (II. Operation) wurde solange Chamäleonlösung zugesetzt, als sie bei mäßigem Erwärmen (zirka 40° C.) noch entfärbt wurde. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde ganz ähnlich durchgeführt wie bei der Oxydation des Phorons, so daß in jedem Falle ein Wasserdampfdestillat der alkalischen Lösung *A*, ein solches der angesäuerten Lösung *B* und ein Ätherextrakt *C* des Rückstandes nach der zweiten Wasserdampfdestillation zu untersuchen war.

I. Oxydation mit 2 O.

Bei der ersten oben genannten Oxydation wurde das gesamte berechnete Chamäleon rasch in der Kälte beim Schütteln entfärbt, ein weiterer Zusatz von Permanganat blieb während mehrerer Stunden unverändert; das Reaktionsgemisch ließ den Geruch des ursprünglichen Körpers deutlich erkennen; auch schied sich nach eintägigem Stehen oben eine Flüssigkeitsschichte ab, deren Volum nur um einige Kubikzentimeter geringer war als das der angewendeten Substanz. Das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl ging ganz mit Wasserdampf über, wurde mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert.

I *A*. Oxyd $C_9H_{18}O$(?).

Beim ersten Destillieren begann die Flüssigkeit bei 130° zu sieden; das Thermometer stieg beständig und blieb bei 179 bis 180° kurze Zeit stehen, um dann bis 195° zu steigen. Nach wiederholtem Fraktionieren ging das meiste Öl bei 180° über, außerdem war eine niedere Fraktion in kleiner Menge vorhanden, die keinen konstanten Siedepunkt erzielen ließ, ferner kaum 1 *g* eines bei 190° siedenden Körpers. Letzterer darf wohl als unverändertes Ausgangsmaterial angesehen werden; auf das niedrigst siedende Produkt komme ich bei der zweiten Oxydation zu sprechen, daher teile ich hier nur die Analyse der Fraktion vom Siedepunkte 180° mit.

I. 0·1488 *g* Substanz lieferten 0·4147 *g* CO_2 (0·1131 *g* C) und 0·1701 *g* H_2O (0·0189 *g* H).

II. 0·1610 *g* Substanz lieferten 0·4488 *g* CO_2 (0·1224 *g* C) und 0·1836 *g* H_2O (0·0204 *g* H).

100 Teile enthalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{18}O$
	I	II	
C	76·01	76·02	76·06
H	12·70	12·67	12·68

Bei der Molekularbestimmung nach Bleier-Kohn, Anilin als Heizflüssigkeit, erzeugten 0·012 *g* Substanz die Druckerhöhung 90·8, woraus das Molekulargewicht 140 folgt. Berechnet für $C_9H_{18}O$: $M = 142$. Der Körper addiert kein Brom, reagiert nicht mit Hydroxylamin, Wasser, Zinkäthyl oder Natrium, zeigt also die gleiche Passivität wie der zur Oxydation verwendete. Wenn das hier beschriebene Produkt nicht ein konstant siedendes Gemenge ist, dessen größeren Teil der ursprüngliche Körper bildet, ist man zur Annahme berechtigt, daß dieser bei der Oxydation eine Methylgruppe verloren, die übrige Konstitution aber beibehalten hat.

Säuren $C_9H_{18}O_3$ und $C_6H_{12}O_3$.

Nun wurde diese Flüssigkeit $C_9H_{18}O$ neuerlich mit Permanganat, aber unter Erwärmen oxydiert. Die gewählte Menge entsprach wiederum 2 O pro Mol $C_9H_{18}O$. Ein neutrales Produkt

wurde nicht beobachtet, ebenso keine fixe Säure. Das saure Wasserdampfdestillat wurde, da es beim Erwärmen mit Ag_2O ungemein starken Silberspiegel gab, mit Bariumhydroxyd gekocht, der Überschuß davon durch Kohlendioxyd entfernt und die gebildeten Salze in der Kälte in sechs Fraktionen getrennt. Die Kristalle der ersten bildeten Nadeln, die übrigen in Büscheln gestellte Prismen.

Die Analyse der Nadeln lieferte folgende Werte:

I. 0·1962 *g* Substanz lieferten 0·3205 *g* CO_2 (0·0874 *g* C) und 0·1251 *g* H_2O (0·0139 *g* H).

II. 0·1874 *g* Substanz lieferten 0·3065 *g* CO_2 (0·0836 *g* C) und 0·1179 *g* H_2O (0·0131 *g* H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}O_3ba$[2]
	I	II	
C	44·55	44·60	44·68
H	7·09	6·99	7·03

Das Barium wurde außer als Rückstand im Schiffchen noch durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen bestimmt.

0·1656 *g* Substanz gaben 0·0802 *g* $BaSO_4$ (0·0472 *g* Ba).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_3ba$[2]
Ba	28·50	28·46

Da S. Kohn[1] das Silbersalz einer in ähnlicher Weise erhaltenen Säure $C_9H_{19}O_3$ beschrieben hat, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es dieselbe Säure ist, für deren Zusammensetzung er $C_9H_{16}O_3$ und ich $C_9H_{18}O_3$ gefunden habe.

Die anderen Kristallfraktionen zeigten untereinander gleiche Zusammensetzung. Am reinsten war die fünfte Fraktion, deren Analysenresultate ich hier mitteile:

I. 0·1920 *g* Substanz gaben 0·2534 *g* CO_2 (0·0691 *g* C) und 0·0950 *g* H_2O (0·0105 *g* H).

II. 0·1728 *g* Substanz gaben 0·2281 *g* CO_2 (0·0622 *g* C) und 0·0837 *g* H_2O (0·0093 *g* H).

III. 0·1676 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* $BaSO_4$ (0·0579 *g* Ba).

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 111.

[2] ba = $^1/_2$ Ba.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_3ba$
	I	II	
C	35·99	36·00	36·06
H	5·47	5·38	5·51
Ba	34·55	—	34·40

Der Analyse zufolge liegt eine Oxycapronsäure vor. Um die Stellung des Hydroxyls und eventuelle Verzweigung zu erkennen, wurde die Säure aus dem Salze frei gemacht und unter schwachem Erwärmen mit dem Chromsäuregemische oxydiert (1 Sauerstoff auf 1 Mol Säure); dabei entwickelte sich Kohlendioxyd. Sobald die Chromsäure aufgebraucht war, wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert und mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfen bei 104° eine Flüssigkeit überging. Der charakteristische Geruch, der Siedepunkt, sowie eine Analyse bewiesen die Anwesenheit von Diäthylketon. Aus dem angesäuerten Oxydationsgemisch wurde ein Säuregemisch herausdestilliert, das sich nur aus Essigsäure und Propionsäure zusammensetzte. Die Spaltung in Kohlendioxyd und Diäthylketon beweist unzweideutig, daß der in Frage stehenden Säure die Struktur der α-Oxydiäthylessigsäure zukommt.

Aus dem oben auf p. 649, I erhaltenen Wasserdampfdestillate *B* des sauren Oxydationsgemisches konnte nur eine geringe Menge Silberacetates erhalten werden.

Der ätherische Extrakt des Destillationsrückstandes I, *C* wurde mit Silberoxyd geschüttelt und im Vakuum eingedampft. Es schieden sich sehr schön ausgebildete prismatische Kristalle ab, die folgende Zusammensetzung hatten:

0·1964 *g* Substanz gaben 0·2754 *g* CO_2 (0·0751 *g* C), 0·1134 *g* H_2O (0·0126 *g* H) und 0·0678 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}O_4Ag$
C	38·24	38·60
H	6·42	6·11
Ag	34·52	34·70

Auch die Menge dieser Kristalle war zu einer weiteren Untersuchung zu gering.

II. Oxydation des Oxydes mit Chamäleon bis zur bleibenden Färbung in der Wärme.

Die Reaktion verlief in zwei Phasen. Zunächst wurde das Permanganat rasch in der Kälte entfärbt, bis die bei der ersten Oxydation angewendete Menge Kaliumpermanganat verbraucht worden war. Dann mußte das Gemisch angewärmt werden, worauf noch einmal so viel der Oxydationslösung verbraucht wurde.

II *A*. Asymmetrisches Diäthylaceton.

Das neutrale Wasserdampfdestillat *A* lieferte diesmal eine nur geringe Menge einer dem Aceton ähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 137 bis 139° destillierte.

0·1646 *g* Substanz gaben 0·4440 *g* CO_2 (0·1211 *g* C) und 0·1809 *g* H_2O (0·0201 *g* H).

0·1582 *g* Substanz gaben 0·4264 *g* CO_2 (0·1163 *g* C) und 0·1746 *g* H_2O (0·0194 *g* H).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O$
	I	II	
C	73·58	73·51	73·69
H	12·21	12·27	12·28

Die Flüssigkeit reduzierte Silberlösung nicht, gab aber starke Jodoformreaktion, daher man an asymmetrisches Diäthylaceton denken könnte, mit dem es auch den Siedepunkt gemein hat.

Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren *B* wurden trotz starker Silberabscheidung in die für die Analyse so gut brauchbaren Silbersalze übergeführt und diese zunächst in fünf Fraktionen getrennt und jede dieser in zwei Unterfraktionen geteilt. Zuerst schied sich ein Salz in prächtigen, feinen, mehrere Zentimeter langen Nadeln (α) aus, die Mittelfraktionen bestanden aus viel dickeren, säulenähnlichen Nadeln β und die Endfraktionen bildeten etwa 8 *mm* lange Prismen γ. Zur Analyse wurden nur schön ausgebildete, ausgesuchte Kristalle verwendet.

Diäthylacetylessigsäure und Diäthylessigsäure.

Die erstausgefallenen Nadeln α hatten folgende Zusammensetzung:

0·1856 *g* Substanz gaben 0·2460 *g* CO_2 (0·0671 *g* C), 0·0812 *g* H_2O (0·0090 *g* H) und 0·0755 *g* Ag.
0·1904 *g* Substanz gaben 0·2526 *g* CO_2 (0·0689 *g* C), 0·0849 *g* H_2O (0·0094 *g* H) und 0·0776 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{13}O_3Ag$
	I	II	
C	36·15	36·19	36·24
H	4·85	4·95	4·91
Ag	40·70	40·76	40·73

Um die Säure ja sicher rein zu haben, wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, mit mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederum mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat roch auffallend nach Essigsäure und gab nach Überführung in Silbersalz neben den erwarteten langen Nadeln noch kürzere dickere. Es mußten die gebildeten Salze wiederum durch sehr mühsame fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die erste Fraktion war das eben analysierte Salz. Die Mittelfraktion gab folgende Analysenwerte:

0 1964 *g* Substanz gaben 0·2323 *g* CO_2 (0·0634 *g* C), 0·0875 *g* H_2O (0·0097 *g* H) und 0·0949 *g* Ag.
0·1898 *g* Substanz gaben 0·2248 *g* CO_2 (0·0613 *g* C), 0·0832 *g* H_2O (0·0092 *g* H) und 0·0918 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
	I	II	
C	32·28	32·30	32·31
H	4·90	4·86	4·93
Ag	48·32	48·37	48·42

Da Kohn eine Capronsäure als Diäthylessigsäure identifizierte und ich oben die Oxydiäthylessigsäure nachgewiesen

habe, ist es wahrscheinlich, daß auch hier Diäthylessigsäure vorliegt. Diese wurde durch Bestimmung der Löslichkeit des Silbersalzes bestätigt. Unter den oben p. 645 beschriebenen Bedingungen lösten sich in 50 cm^3 Wasser 0·2389 g Salz, während Keppich[1] für 100 Teile Wasser von 20° 0·4776 Teile gelöstes Salz findet.

Die Essigsäure, die sich bei der Destillation bereits durch den Geruch erkennen ließ, konnte durch die Silberbestimmung in den Kristallen der letzten Fraktion nachgewiesen werden.

Die obige Säure $C_8H_{14}O_3$ spaltete sich also wohl unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Essigsäure und Diäthylessigsäure; auf Grund dieser Spaltung könnte man ihr die Konstitution der Diäthylacetylessigsäure beilegen. Es ist leicht einzusehen, daß diese Säure bei der Ketonspaltung das oben beschriebene *as*-Diäthylaceton liefert:

$$CH_3COC(C_2H_5)_2\,COOH + H_2O = CH_3COOH + \\ + (C_2H_5)_2HCCOOH$$

oder

$$= CH_3CO\,CH(C_2H_5)_2 + H_2CO_3.$$

Außer dieser Spaltung gibt das Bariumsalz unserer Säure mit Ferrichlorid eine braune Trübung, was ebenfalls als Reaktion auf Diäthylacetylessigsäure[2] angegeben wird. Auffallend ist nur der Umstand, daß eine Ketonsäure durch verdünnte Säuren eine Säurespaltung erleidet.

Die p. 653 als Mittelfraktion erhaltenen dicken Nadeln β erwiesen sich bei der Analyse ebenfalls als diäthylessigsaures Ag, was auch ihre Löslichkeit in Wasser bestätigt.

Die letztausgefallenen Kristalle (γ) hatten die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Säure $C_{10}H_{20}O_4$.

Im ätherischen Extrakte *C* des sauren Destillationsrückstandes war eine dicke, stark saure Flüssigkeit gefunden

---

[1] Monatshefte für Chemie, *9*, 599 (1888).

[2] Beilstein, III. A., I, p. 609.

worden, welche nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu kristallisieren begann. Der Versuch, die Säure in Form des Bariumsalzes zu gewinnen, scheiterte, da dieses Salz eine gelbliche, gummiartige Masse bildet. Ich stellte daher das Silbersalz dar, welches in der Wärme allerdings sofort Silber abschied, in der Kälte aber in Form schöner, etwa 3 *mm* langer Prismen kristallisierte.

0·2021 *g* Substanz gaben 0·2844 *g* CO_2 (0·0776 *g* C), 0·1175 *g* H_2O (0·0131 *g* H) und 0·0696 *g* Ag.
0·1996 *g* Substanz gaben 0·2812 *g* CO_2 (0·0767 *g* C), 0·1143 *g* H_2O (0·0127 *g* H) und 0·0689 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{19}O_4Ag$
	I	II	
C	38·39	38·42	38·60
H	6·48	6·36	6·11
Ag	34·44	34·52	34·70

Es lag somit der Analyse nach eine Dioxysäure C_{10} vor und ich versuchte, durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ihre Konstitution zu erkennen. Den Versuch führte ich so aus wie oben beim Konstitutionsnachweise der Oxycapronsäure, nur wandte ich etwa 3 Sauerstoffatome auf 1 Mol Säure an. Nach der Reaktion wurde zunächst das neutralisierte Reaktionsgemisch extrahiert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren eine helle Flüssigkeit, die bei 104° destillierte und sich als Diäthylketon erwies.

Darauf wurde die oxydierte Lösung mit H_2SO_4 angesäuert und nochmals sehr lange extrahiert. Der getrocknete Äther hinterließ eine nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, aus welcher sich einige Blättchen abgeschieden hatten. Diese wurden, soweit es möglich war, ausgeklaubt mit wenig Äther nachgewaschen und zeigten den ungenauen Schmelzpunkt von zirka 130°. Die übrige Flüssigkeit wurde destilliert, ging zum großen Teile bei 118° über und entwickelte gegen Ende der Destillation Kohlendioxyd. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt sehr nahe dem der Malonsäure; auch spricht der Umstand, daß bei der Destillation des Gemisches der beiden Säuren

Kohlendioxyd entwich, dabei aber nur Essigsäure destillierte, für die Anwesenheit von Malonsäure.

Die gleichen Spaltungsprodukte (Diäthylketon, Essigsäure und Kohlendioxyd) traten auch beim Erhitzen der Säure $C_{10}H_{20}O_4$ bei gewöhnlichem Drucke auf. Auf Grund dieser Spaltungen könnte man der Säure vielleicht die Formel

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} C \text{———} C - CH_2 - COOH \\ | \qquad\quad | \\ CHOH\;HOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

zuschreiben oder

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad | \\ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>\!C - C - CH_2 - COOH \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad H \quad CHOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Bei der letzten Formel wäre freilich auch Oxalsäure neben Brenztraubensäure oder α-Milchsäure zu erwarten.

Reduktion des Oxydes $C_{10}H_{20}O$.

Für die Beurteilung der Konstitution unseres Oxydes könnte die Kenntnis eines oder mehrerer Reduktionsprodukte von großer Wichtigkeit sein.

Es wurden daher 15 *g* $C_{10}H_{20}O$ in etwa $^3/_4$ *l* absolutem Äthylalkohol gelöst und in die lebhaft siedende Flüssigkeit das Zehnfache jener Natriummenge eingetragen, die für die Entwicklung von je 2 Atomen H pro Mol Oxyd nötig gewesen wäre. Wenn die Gasentwicklung erlahmte, wurde Alkohol zugesetzt.

Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete Äthylat mit Wasser zersetzt, das Natriumhydroxyd ins Carbonat übergeführt und das Wasser-Alkoholgemisch destilliert. Da es am Geruche zu merken war, daß zumindestens ein Teil des

Reduktionsproduktes mit Alkoholdämpfen übergegangen war, wurde dieses Destillat so wie der ätherische Auszug des wässerigen Destillationsrückstandes ausfraktioniert. Beide Lösungen lieferten eine Flüssigkeit, die bei 205° destillierte, eigentümlich harzigen Geruch besaß und starke Jodoformreaktion zeigte. Die Ausbeute betrug nur 2 bis 3 *g*.

0·1686 *g* Substanz lieferten 0·4689 *g* CO_2 entsprechend 0·1279 *g* C und 0·2106 *g* H_2O entsprechend 0·0234 *g* H.

0·1756 *g* Substanz lieferten 0·4888 *g* CO_2 entsprechend 0·1333 *g* C und 0·2214 *g* H_2O entsprechend 0·0246 *g* H.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{22}O$
	I	II	
C	75·86	75·91	75·95
H	13·89	14·01	13·93

Brom addierte die Flüssigkeit nicht.

Die Molekülgröße bestimmte ich im Vakuum nach Bleier-Kohn und fand bei 0·014 *g* Substanz die Druckerhöhung 92·7 *mm*. Daraus folgt unter Benützung der Apparatkonstante 1060 für das Molekulargewicht 160. Berechnet für $C_{10}H_{22}O$: $M = 158$.

Die Menge dieses Alkohols war aber viel zu gering, als daß ich die Untersuchung seiner Oxydationsprodukte hätte durchführen können.

Bevor ich unter Benützung der hier mitgeteilten Ergebnisse versuche, irgend etwas über die Konstitution des Oxydes zu sagen, will ich die experimentellen Befunde bei der Oxydation und Reduktion des das Oxyd begleitenden Kohlenwasserstoffes mitteilen.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ mit Chamäleon.

Die allgemeine Versuchsanordnung war hier die gleiche wie bei der Untersuchung des Oxydes. Es wurde das alkalische Permanganat bis zur bleibenden Färbung in der Wärme (50°) zugesetzt.

Ein neutrales Spaltungsprodukt wurde nicht beobachtet, wohl aber fand sich eine fixe Säure vor, deren Silbersalz die gleiche Kristallform zeigte wie das oben beschriebene $C_{10}H_{19}O_4Ag$, mit dem es auch gleiche Zusammensetzung zeigte. Die freie Säure zerfiel bei der Oxydation und Destillation in die gleichen Spaltungsprodukte wie oben, so daß an der Identität dieser beiden Säuren nicht gezweifelt werden kann.

Unter den flüchtigen Säuren fand ich nach sehr mühevoller Fraktionierung der Bariumsalze die oben erwähnte Oxydiäthylessigsäure, Essigsäure und Propionsäure.

Reduktion des Kohlenwasserstoffes.

Unter ganz gleichen Bedingungen wie das Oxyd wurde auch der Kohlenwasserstoff reduziert. Dabei erhielt ich ebenfalls in sehr schlechter Ausbeute eine terpenartig riechende Flüssigkeit, die zuerst zwischen 190 bis 200° überging, dann den Siedepunkt 198° zeigte. Bei der Analyse gaben:

0·1726 *g* Substanz 0·5419 *g* CO_2 entsprechend 0·1478 *g* C und 0·2205 *g* H_2O entsprechend 0·0245 *g* H.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}$
C	85·61	85·71
H	14·20	14·28

Bei der im Vakuum ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung gaben 0·012 *g* Substanz die Druckerhöhung 88·3 *mm*, woraus das Molekulargewicht $M = 144$ folgt. Berechnet für $C_{10}H_{20}$: $M = 140$.

Brom addierte der Körper nicht.

Faßt man die vorstehend mitgeteilten Resultate zusammen, so kann als sicher festgestellt betrachtet werden, daß das aus Diäthylketon dargestellte präsumtive Pinakon Hydroxyl enthält und also ein wirkliches Pinakon

$$\frac{(C_2H_5)_2}{HO}\!\!>C-C\!<\!\frac{(C_2H_5)_2}{OH}$$

ist.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf dieses Pinakon werden, wie schon S. Kohn gefunden hat, zwei Produkte, ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und ein Körper $C_{10}H_{20}O$ von der Zusammensetzung des zu erwartenden Pinakolins erhalten. S. Kohn hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß $C_{10}H_{20}O$ kein Keton (Pinakolin), sondern ein Oxyd, aber kein 1, 2-Oxyd ist. Die vorstehend beschriebenen Versuche haben dargetan, daß $C_{10}H_{18}$ leicht in $C_{10}H_{20}O$ und letzteres leicht in ersteres durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure übergeführt werden kann. Die beiden Körper dürften daher eine sehr ähnliche Konstitution besitzen und dieser Schluß wird vollends bestätigt durch die Beobachtung, daß beide bei der Oxydation und Reduktion teils dieselben, teils ganz analoge Resultate liefern.

Durch Oxydation von $C_{10}H_{20}O$ mit alkalischer Permanganatlösung hat S. Kohn Diäthylessigsäure $(C_2H_5)_2.CH.COOH$ und eine Säure $C_9H_{16}O_3$ erhalten.

Indem ich mit größeren Mengen gearbeitet habe, ist es mir gelungen, eine größere Zahl von Oxydationsprodukten zu gewinnen, unter denen sich auch Diäthylessigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_3$ (möglicherweise dieselbe Säure, der Kohn die Formel $C_9H_{16}O_3$ beigelegt hat) befunden haben. Außerdem wurden aber noch drei neutrale Produkte $C_9H_{18}O$, $C_7H_{14}O$ und $C_5H_{10}O$, d. i. Diäthylketon, ferner α-Oxydiäthylessigsäure $(C_2H_5)_2.C(OH).COOH$, eine Säure $C_8H_{14}O_3$ (vielleicht Diäthylacetessigsäure), eine fixe Säure $C_{10}H_{20}O_4$, Essigsäure, Propionsäure, endlich Kohlensäure beobachtet.

Die Reduktion führte zu $C_{10}H_{22}O$.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ lieferte die Oxydationsprodukte α-Oxydiäthylessigsäure $C_6H_{12}O_3$, die fixe Säure $C_{10}H_{20}O_4$, Essigsäure und Propionsäure, als Reduktionsprodukt den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Daß $C_{10}H_{18}$ nur 2 Br, das Reduktionsprodukt $C_{10}H_{20}$ gar kein Brom addiert, erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß in dem Molekül ringförmig vereinigte Atome enthalten sind und bei der Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Oxyd $C_{10}H_{20}O$ wird auch für letzteres eine derartige Konstitution wahrscheinlich.

Lieben[1] hat bereits früher für das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ vermutungsweise die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3.CH-O \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ C_2H_5.CH-C(C_2H_5)_2 \end{array}$$

aufgestellt, welche seine Entstehung aus dem Pinakon des Diäthylketons leicht verständlich macht und sein chemisches Verhalten als das eines sehr widerstandsfähigen Oxydes gut ausdrückt. Ein so konstituiertes Oxyd würde bei Reduktion unter Sprengung des Ringes einen Alkohol $C_{10}H_{22}O$ und könnte durch Oxydation, indem eine der vier CH_3-Gruppen (wovon drei in den 3 C_2H_5 enthalten sind) unter Rücklassung von H als CO_2 abgesprengt wird, unter Erhaltung des Ringes ein schwer angreifbares Oxyd $C_9H_{18}O$ geben. Aus letzterem könnte durch weitere Oxydation leicht sowohl $C_9H_{18}O_3$ als $C_9H_{16}O_3$ entstehen und auch die Bildung einer Säure $C_8H_{14}O_3$, die Bildung von α-Oxydiäthylessigsäure, von Diäthylketon etc. würde sich leicht erklären lassen. Folgende Formeln mögen zur Erläuterung dienen:

$$\begin{array}{lllll} \begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH_2 & C_2H_5 \\ C.OH - & C.OH \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH & C_2H_5 \\ \| & \\ C - & C.OH \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{ll} CH_3 & \\ CH-O & C_2H_5 \\ | \qquad \diagdown & \\ CH - & C \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} \\ \text{Pinakon} & & \downarrow & & \text{Oxyd } C_{10}H_{20}O \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \begin{array}{ll} CH_3 & \\ C\diagdown & \\ \| \quad \diagdown & C_2H_5 \\ C - & C \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} & \text{oder} & \begin{array}{ll} CH_2 & \\ CH\diagdown & \\ \| \quad \diagdown & C_2H_5 \\ C - & C \\ C_2H_5 & C_2H_5 \end{array} \end{array}$$

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

Man begreift darnach auch, wie das Oxyd $C_{10}H_{20}O$ in Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ übergehen kann und umgekehrt.

Die Bildung der Oxydationsprodukte kann etwa in folgender Weise gedeutet werden:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 38.

```
CH3                  [CO2]                    CH2—O
CH—O                 CH2—O                    |    \ C2H5        C2H5
|   \ C2H5     →     |    \ C2H5      →       CH2———C       →    CO
CH———C               CH———C                   [2 CO2]  C2H5      C2H5
C2H5  C2H5           C2H5   C2H5
```

Oxyd $C_{10}H_{20}O$ — $C_9H_{18}O$ — $C_7H_{14}O$ — Diäthylketon

↓ ↓ ↓

```
CH3                  CH2—O                          C2H5
CHOH  C2H5           |    \ C2H5           HOCO—COH
CH———COH             CH———C                         C2H5
C2H5  C2H5           CH2   C2H5
                     COOH
```

Säure $C_9H_{16}O_3$ — Oxydiäthylessigsäure

↓ ↓

```
COOH                 CH2—O
CHOH   C2H5          |    \ C2H5
CH———COH             CH———C
C2H5   C2H5          COOH   C2H5
```

Säure $C_{10}H_{20}O_4$ — Säure $C_8H_{14}O_3$

↓

```
COOH
CHOH   C2H5
C=====C
C2H5   C2H5
```

↓

```
COOH
CHOH  C2H5
COH—CH
C2H5  C2H5
```

↓

Diäthylessigsäure,
Essigsäure, Oxalsäure

Vorstehende Zusammenstellung soll nur eine Andeutung über den Verlauf der Oxydation geben, ohne die verschiedenen Möglichkeiten, die sich dafür darbieten, zu erschöpfen. Man sieht daraus, daß die Auffassung des durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Pinakon $HO(C_2H_5)_2.C-C(C_2H_5)_2OH$ erhaltenen Produktes $C_{10}H_{20}O$ als zyklisches Oxyd (statt als ketonartiges Pinakolin) mit seinen Eigenschaften übereinstimmt und auch mit dem Oxydationsverlauf nicht in Widerspruch steht. Doch soll anerkannt werden, daß, wenn man nur den Oxydationsvorgang ins Auge faßt und davon absieht, daß $C_{10}H_{20}O$ weder mit Zinkäthyl reagiert, noch ein Oxim liefert, daher eher als Oxyd wie als Keton aufzufassen ist, daß die meisten Oxydationsprodukte sich auch aus der Pinakolinformel $(C_2H_5)_3.C.CO.C_2H_5$, teilweise sogar sehr glatt, ableiten lassen und daß ferner die Überführbarkeit von $C_{10}H_{20}O$ in $C_{10}H_{18}$ und umgekehrt mit der Auffassung von $C_{10}H_{20}O$ als Pinakolin vereinbar ist. (Siehe p. 664.)

Die Bildung einer Säure $C_{10}H_{20}O_4$ durch Oxydation von $C_{10}H_{20}O$, wenn es als Pinakolin $(C_2H_5)_3C.CO.C_2H_5$ aufgefaßt wird, ist allerdings schwer verständlich.

Durch die mitgeteilten experimentellen Resultate ist die Konstitution der zwei Produkte $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}$, die durch Säurewirkung aus dem Pinakon $C_{10}H_{22}O_2$ (ex Diäthylketon) hervorgehen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch spricht die größere Wahrscheinlichkeit dafür, daß $C_{10}H_{20}O$ kein ketonartiges Pinakolin, sondern ein zyklisches Oxyd ist. Dies sowie die bei dem Studium der Pinakone ex Dipropyl- und Äthylpropylketon gemachten Beobachtungen bestätigen Lieben's Vermutung, daß ketonartige Pinakoline überhaupt nur aus solchen Pinakonen entstehen, die mindestens ein Methyl gebunden an **C.OH** enthalten. Die Reaktion verläuft dann, indem **OH** mit dem an das Nachbar-C gebundenen Methyl Platz wechselt, genau in der Weise wie bei den 1,2-Glykolen, aus denen durch Einwirkung von Säuren Aldehyde oder Ketone hervorgehen, indem **OH** mit dem an das Nachbar-C gebundenen **H** Platz wechselt. Bei denjenigen Pinakonen hingegen, in denen **C.OH** nicht an Methyl, sondern an höhere Alkyle gebunden ist, scheint ein solcher Austausch von Alkyl gegen **OH** nicht

$$HO.(C_2H_5)_2C-C(C_2H_5)_2OH \rightarrow (C_2H_5)_3C-CO.C_2H_5 \rightarrow (C_2H_5)_2.\overset{CH_2}{\underset{}{C}}-\!\!-\!\!-C(C_2H_5)$$

Pinakon — Pinakolin $C_{10}H_{20}O$ — Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (mit CH-Brücke: CH, CH_2)

$(C_2H_5)_3C.CO.C_2H_5$
Pinakolin $C_{10}H_{20}O$

↓

$(C_2H_5)_3.C.CO.CH_3$
$C_9H_{18}O$

↓

$(C_2H_5)_3C.CO.COOH$ oder $\begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ HOCO.CH_2\end{matrix}\rangle C.COCH_3 \rightarrow \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ HOCO\end{matrix}\rangle C.CO.CH_3$

Säure $C_9H_{16}O_3$ — Säure $C_9H_{16}O$ — Diäthylacetessigsäure $C_8H_{14}O_3$

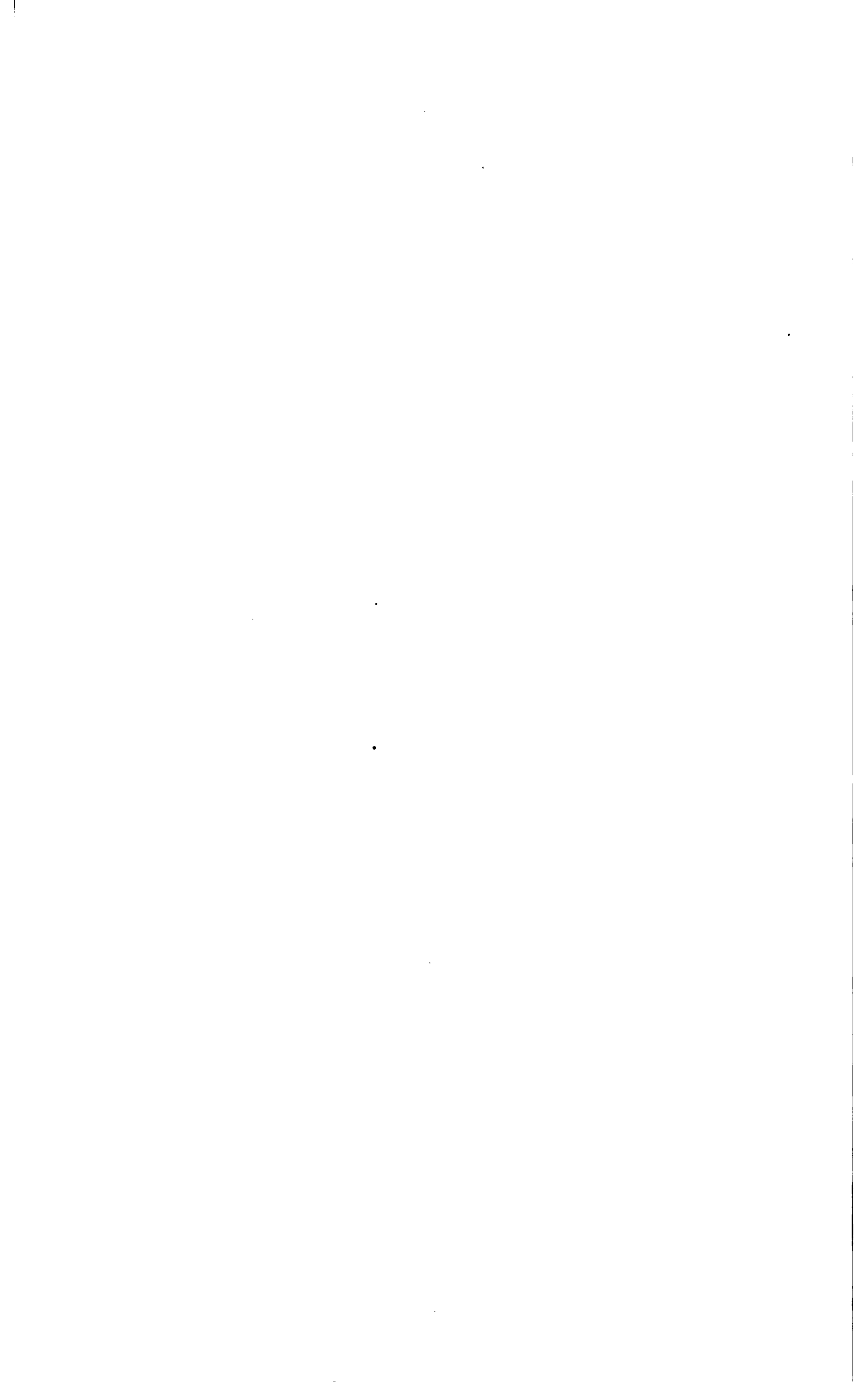
$\begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ H\end{matrix}\rangle C.CO.CH_3$
$C_7H_{14}O$

$\begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ HO.CO\end{matrix}\rangle CH + HO.CO.CH_3$
Diäthylessigsäure — Essigsäure

$\begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ HO.CO\end{matrix}\rangle C.OH$
Oxydiäthylessigsäure

möglich zu sein. An Stelle eines ketonartigen Pinakolins entsteht dann ein damit isomeres zyklisches Oxyd neben einem Kohlenwasserstoff.

Schließlich spreche ich Herrn Hofrat Prof. Dr. Adolf Lieben für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütige Unterstützung derselben meinen wärmsten Dank aus.



Walter H., Über die Kaustizierung der Soda.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Kaustizierung der Soda.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Soda, Gleichgewicht bei der Kaustizierung.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Natriumcarbonat, Gleichgewicht bei der Kaustizierung.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Natriumhydroxyd, Einwirkung auf $CaCO_3$.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Calciumhydroxyd, Einwirkung auf $CaCO_3$.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Wegscheider R., Über die Kaustizierung der Soda. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Walter.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Kaustizerung der Soda.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907). p. 455—458.

Soda, Kaustizierung derselben.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Walter H., Über die Kaustizierung der Soda.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Kaustizierung der Soda
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Soda, Gleichgewicht bei der Kaustizierung.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Natriumcarbonat, Gleichgewicht bei der Kaustizierung.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Natriumhydroxyd, Einwirkung auf $CaCO_3$.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Calciumhydroxyd, Einwirkung auf $CaCO_3$.
Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 443—453.

Wegscheider R., Über die Kaustizierung der Soda. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Walter.)
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Kaustizerung der Soda.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Soda, Kaustizierung derselben.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Natriumcarbonat, Kaustizierung derselben.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Calciumcarbonat, Verhalten beim Kaustizierungsgleichgewicht.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 455—458.

Kailan A., Über Chloräthylbildung.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 459—469.

Chloräthylbildung, Über die Geschwindigkeit derselben.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 459—469.

Kailan A., Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 471—488.

Dinitrobenzoesäuren, Über die Veresterung einiger — durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 471—488.

Mayerhofer E., Über die Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Paradimethylaminobenzaldehyd, Kondensation mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

2

[illegible], Umlagerung derselben.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. [illegible]–456.

[illegible], Verhalten beim Kaltschmelzen [illegible]
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad. II b. Abt., Bd. [illegible] (1907), p. 455–456.

Kailan A., Über [illegible]bildung.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 159–160.

[illegible]-Bildung, Über die Geschwindigkeit derselben.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. [illegible]–489.

Kailan A., Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 471–486.

Dinitrobenzoesäuren, Über die Veresterung einiger – durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 471–486.

Mayerhofer E., Über die Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489–504.

Kondensation von Paradimethylaminobenzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489–504.

Paradimethylaminobenzaldehyd, Kondensation mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489–504.

Dibenzylketon, Kondensation mit Paradimethylaminobenzaldehyd.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Phenylaceton, Kondensation mit Paradimethylaminobenzaldehyd.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Skraup Zd. H. und Witt R., Über die Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Witt R. und Skraup Zd. H., Über die Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Normale Valeriansäure aus Kaseïn.
Skraup Zd. H. und Witt R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Kaseïn und Bromlauge.
Skraup Zd. H. und Witt R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Lampel H., Über Desamidoglobulin
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd 116 (1907), p. 525—532.

Desamidoglobulin, Über —.
Lampel H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 525—532.

Globulin, Über desamidiertes —.
Lampel H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 525—532.

Dibenzylketon, Kondensation mit Paradimethylaminobenzaldehyd.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Phenylaceton, Kondensation mit Paradimethylaminobenzaldehyd.
Mayerhofer E., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 489—504.

Skraup Zd. H. und **Witt R.**, Über die Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Witt R. und **Skraup Zd. H.**, Über die Einwirkung von Bromlauge auf Kaseïn
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Normale Valeriansäure aus Kasein.
Skraup Zd. H. und Witt R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Kaseïn und Bromlauge.
Skraup Zd. H. und Witt R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 505—524.

Lampel H., Über Desamidoglobulin
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 525 - 532.

Desamidoglobulin, Über —.
Lampel H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 525—532.

Globulin, Über desamidiertes —.
Lampel H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 525—532.

Wegscheider R. und **Walter H.**, Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Walter H. und **Wegscheider R.**, Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Calciumnatriumcarbonate, Existenzbedingungen derselben.
Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Gaylussit, Existenzbedingungen desselben.
Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Pirssonit, Existenzbedingungen desselben.
Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Natriumhydroxyd, Titration bei Gegenwart von Kieselsäure, Nichtexistenz von Verbindungen mit Ätzkalk.
Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Calciumhydroxyd, Nichtexistenz von Verbindungen mit Ätznatron.
Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Kailan A., Über die Veresterung von Dioxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 573—603.

Dioxybenzoesäuren, Über die Veresterung von — durch alkoholische Salzsäure.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 573—603.

Wegscheider R. und Walter H., Über die Existenzbedingungen der [illegible]

[illegible]

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Walter H. und Wegscheider R., Über die Existenzbedingungen der [illegible]

[illegible]

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Calciumnatriumcarbonate, Existenzbedingungen derselben.

Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Gaylussit, Existenzbedingungen desselben.

Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Pirssonit, Existenzbedingungen desselben.

Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Natriumhydroxyd, Titration bei Gegenwart von Kieselsäure, Nichtexistenz von Verbindungen mit Ätzkalk.

Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Calciumhydroxyd, Nichtexistenz von Verbindungen mit Ätznatron.

Wegscheider R. und Walter H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 533—572.

Kailan A., Über die Veresterung von Dioxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure.

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 573—603.

Dioxybenzoesäuren, Über die Veresterung von — durch alkoholische Salzsäure.

Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 573—603.

Kailan A., Über die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoholische Salzsäure.

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 605—638.

Pyridinmonocarbonsäuren, Über die Veresterung der — durch alkoholische Salzsäure.

Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 605—638.

Picolinsäure, Über die Veresterung der — durch alkoholische Salzsäure.

Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 605—638.

Nicotinsäure, Über die Veresterung der — durch alkoholische Salzsäure.

Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 605—638.

Isonicotinsäure, Über die Veresterung der — durch alkoholische Salzsäure.

Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 605—638.

Samec M., Über das Pinakon des Diäthylketons und die durch Säurewirkung entstehenden Derivate.

Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 639—665.

Pinakon des Diäthylketons und seine durch Säurewirkung entstehenden Derivate.

Samec M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 639—665.

Diäthylketon, dessen Phoron und Pinakon sowie seine durch Säurewirkung entstehenden Derivate.

Samec M., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 639—665.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.



SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. V. HEFT.

JAHRGANG 1907. — MAI.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 14 TEXTFIGUREN.)



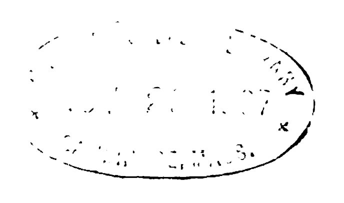
WIEN, 1907.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER.
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 5. Heftes, Mai 1907, des CXVI. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heft[illegible] 4 K [illegible] h — 4 M 30 pf.



SITZUNGSBERICHTE

DER

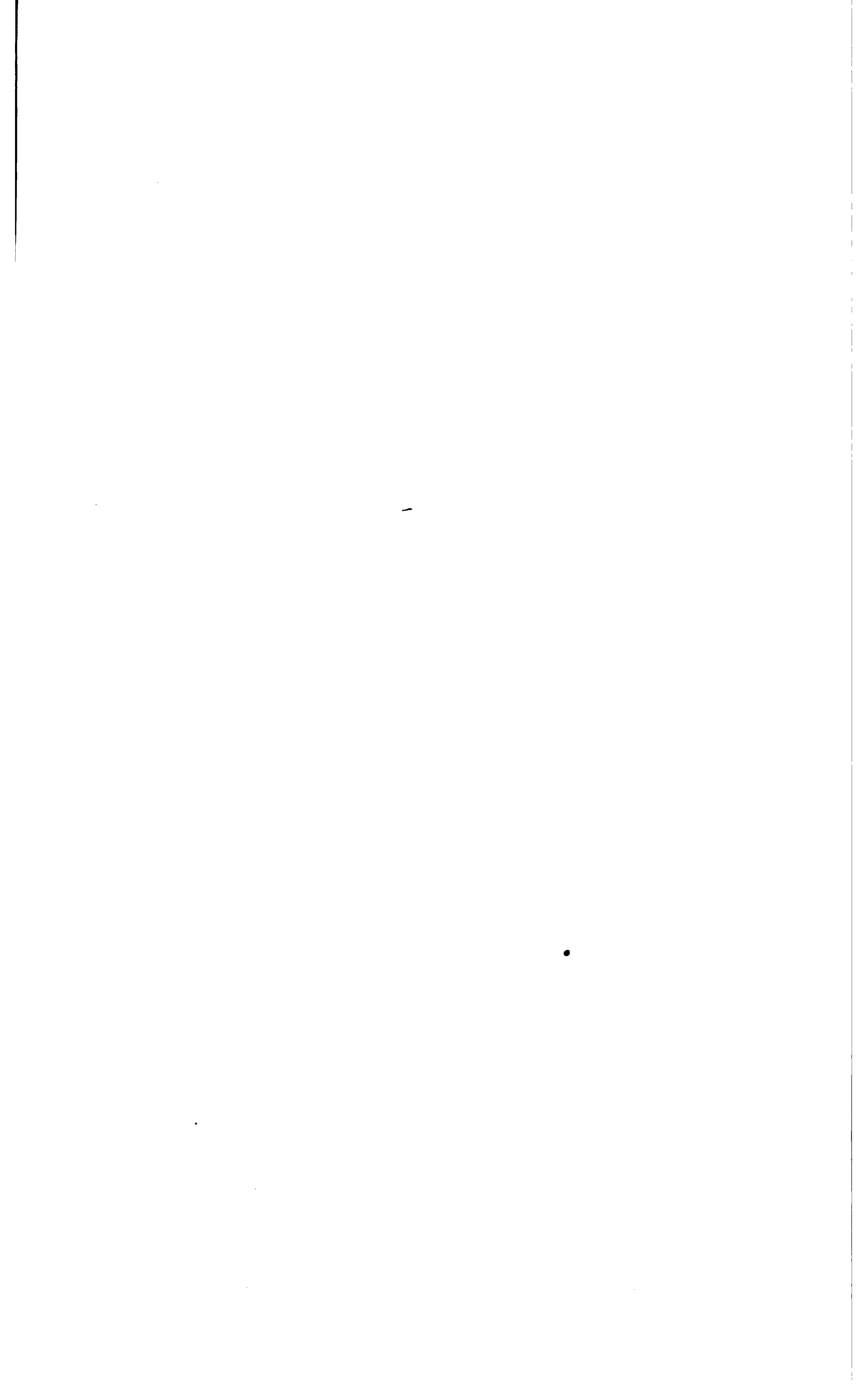
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXVI. BAND. V. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



Über die alkoholische Verseifung der Benzolsulfosäureester

von

Artur Praetorius.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

In zwei Abhandlungen,[1] betitelt: »Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters« wurde der Verlauf der Verseifung dieses Esters in wässeriger, saurer und alkalischer Lösung und in Gegenwart von Halogenionen eingehend untersucht und die Anwendbarkeit der von R. Wegscheider aufgestellten Formeln[2] dargetan.

In allen bisher untersuchten Fällen war das Wasser im Überschusse vorhanden und in der vorliegenden Arbeit wurde der Verseifungsverlauf in Gegenwart geringer Wassermengen untersucht, um insbesondere die Rolle des Wassers bei der reinen Alkaliverseifung festzustellen und damit eventuell die Entscheidung der von R. Wegscheider aufgestellten theoretischen Möglichkeiten herbeizuführen. Hiemit wäre dann auch die Art der Verseifung in wässeriger, saurer oder alkalischer Lösung, wie folgt, bestimmt.

Nach R. Wegscheider[3] kann das Wasser entweder ohne Einfluß auf die reine Alkaliverseifung sein oder es kann die reine Alkaliwirkung noch außerdem der Wasserkonzentration

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1 (1905) und *27*, 465 (1906).

[2] Zeitschr. für physik. Chemie, *41*, 52 (1902).

[3] Zeitschr. für physik. Chemie, *41*, 54 (1902).

proportional sein und die diesbezüglichen Wegscheider'schen Ansätze für die Wasser-Alkaliverseifung lauten:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E \,.\, C_{H_2O} + K_2 \,.\, C_E \,.\, C_{OH'} \tag{1}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E \,.\, C_{H_2O} + K_2' C_{H_2O} \,.\, C_E \,.\, C_{OH'} . \tag{2}$$

In diesen Differentialgleichungen bedeuten dx die in dem Zeitteilchen dt pro Volumeinheit umgesetzte Menge des Esters, K_1 die Konstante für die Wasserwirkung, K_2 und K_2' die bezüglichen Konstanten für die Alkaliwirkung in beiden Fällen, C_E, C_{H_2O}, $C_{OH'}$ die zu dem betrachteten Zeitpunkte gehörigen Konzentrationen des Esters, Wassers, beziehungsweise der Hydroxylionen.

Mit Hilfe des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichtes des Wassers

$$C_{H_2O} = K C_{H^{\cdot}} \,.\, C_{OH'} \tag{3}$$

kann die Differentialgleichung 1) umgeformt werden in

$$\frac{dx}{dt} = C_{OH'} \,.\, C_E (K_1 K C_{H^{\cdot}} + K_2) \tag{4}$$

und die Gleichung 2) durch Herausheben von C_E und C_{H_2O} in

$$\frac{dx}{dt} = C_{H_2O} \,.\, C_E (K_1 + K_2' C_{OH'}), \tag{5}$$

wobei in 4) die Konstanten K_1 und K zu einer neuen Konstanten vereint werden können. Die Verseifung des Esters in wässeriger saurer oder alkalischer Lösung ist nach 4) bloß eine Wirkung der Hydroxylionen, die durch die Wasserstoffionen positiv katalysiert wird, nach 5) aber bloß eine Wirkung des Wassers, die durch die Hydroxylionen positiv katalysiert wird, wie bereits R. Wegscheider gefolgert hat.

Zur Durchführung der Untersuchung kam es zunächst darauf an, ein Medium zu finden, in welchem die Ester-, Alkali- und Wasserkonzentrationen den Versuchszwecken entsprechend variierbar waren.

Zuerst wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, welches sich aber in mehrfacher Beziehung für diese Zwecke als ungeeignet erwies, wie im experimentellen Teile hierüber noch kurz berichtet werden wird.

Da kein anderes passendes Lösungsmittel gefunden werden konnte, mußte Äthylalkohol genommen werden, der sich als Medium wohl eignet, aber jedoch selbst mit dem Ester nach der Gleichung

$$C_6H_5.SO_3.CH_3+C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3H+C_2H_5.O.CH_3$$

reagiert.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion haben bereits Kastle und Murill[1] und Sagrebin[2] gemessen. Da für den vorliegenden Zweck eine andere Reaktionstemperatur eingehalten wurde, konnten obige Arbeiten nicht verwendet werden und es mußten eigene Versuche angestellt werden.

Um im folgenden Weitläufigkeiten durch Wiederholungen zu vermeiden, sei die Bedeutung folgender Größen vorweggenommen.

dx bezeichnet die in dem Zeitteilchen dt pro Volumeinheit umgesetzte Estermenge, C_E die Konzentration des Esters im betrachteten Zeitpunkte t, C_a analog die des Alkohols, C_w die des Wassers und $C_{OH'}$ die des Alkalis.

Mit Rücksicht auf die früheren Arbeiten bezeichnet K_1 die Konstante der reinen Wasserverseifung, K_2 die Konstante der alkalischen Verseifung, K_4 die der Alkoholverseifung.

Für die Verseifung des Esters in reinem Alkohol gilt dann die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_4 . C_A . C_E \qquad 6)$$

und für Wasser-Alkoholgemische gilt

$$\frac{dx}{dt} = (K_4 C_A + K_1 C_w) C_E . \qquad 7)$$

---

[1] Am. chem. journ., *17*, 290 (1895).

[2] Chem. Zentralbl., 1899, I, 1059.

Sind nun die Konzentrationen des Alkohols und des Wassers gegenüber der Esterkonzentration sehr groß, so bleiben innerhalb jeder Versuchsreihe die Größen C_A und C_w konstant und die Gleichungen 6) und 7) gehen in die Differentialgleichung der monomolekularen Reaktion über, deren Konstante $K_4 C_A$, beziehungsweise $K_4 C_A + K_1 C_w$ ist, welche direkt aus dem Experiment bestimmt werden.

Da aber C_A und C_w stets bekannt sind, kann K_4 und damit auch K_1 berechnet werden.

Die Versuche wurden mit dem Methyl- und Äthylester der Benzolsulfosäure sowohl im reinen Methyl- und Äthylalkohol als auch in Wassergemischen dieser Alkohole mit einem um 4 und 8% schwankenden Wassergehalt ausgeführt, wobei Wasser und Alkohol im Überschusse waren.

Die Reaktionstemperatur betrug 50° C.

Der Zahlenwert von K_4 hängt sowohl von der Einheit der Zeit als auch von der Einheit der Alkoholkonzentration ab, wie Gleichung 6) ohneweiters zeigt.

Für vorliegende Zwecke wurde als Einheit der Alkoholkonzentration diejenige des absoluten Alkohols bei 50° C. genommen.

Der Zahlenwert von K_1 hängt von der Einheit der Zeit und der Wasserkonzentration ab.

Die Wasserkonzentration wurde im theoretischen Teile in Molen H_2O pro Liter gerechnet.

Als Einheit der Zeit wurde die Minute genommen.

Mit Bezug auf obige Einheiten und experimentelle Umstände ergeben sich folgende Werte von K_4 und K_1:

A. Absolute Alkohole.

Mittelwerte von K_4.

Methylester in Methylalkohol ...	$9 \cdot 84 . 10^{-4}$	(1 Versuchsreihe mit 4 Konstanten)
» » Äthylalkohol	$6 \cdot 22 . 10^{-4}$	(1 » » 5 »)
Äthylester » Methylalkohol...	$4 \cdot 80 . 10^{-4}$	(1 » » 5 »)
» » Äthylalkohol	$2 \cdot 52 . 10^{-4}$	(1 » » 5 »)

B. Wässerige Alkohole.

Mittelwerte von K_1 aus je 1 Versuchsreihe mit je 5 Konstanten.

		Zirka 4% H_2O	Zirka 8% H_2O
Methylester in	Methylalkohol	$1 \cdot 632 . 10^{-4}$	$1 \cdot 643 . 10^{-4}$
»	» Äthylalkohol	$1 \cdot 445 . 10^{-4}$	$1 \cdot 572 . 10^{-4}$
Äthylester	» Methylalkohol	$0 \cdot 791 . 10^{-4}$	$0 \cdot 791 . 10^{-4}$
»	» Äthylalkohol	$0 \cdot 628 . 10^{-4}$	$0 \cdot 609 . 10^{-4}$

Die Werte K_1 zeigen, daß die Wirkung des Wassers dem Massenwirkungsgesetz entspricht.

C. Übersichtstabelle.

K_1 = Mittelwert aus Tabelle *B* für zirka 4% und zirka 8% Wassergehalt.

Medium ...	Methylalkohol	Methylalkohol—Wasser		Äthylalkohol	Äthylalkohol—Wasser	
Konstanten	K_4	K_1	$K_4 : K_1$	K_4	K_1	$K_4 : K_1$
Methylester	$9 \cdot 84 . 10^{-4}$	$1 \cdot 638 . 10^{-4}$	6·00	$6 \cdot 22 . 10^{-4}$	$1 \cdot 509 . 10^{-4}$	4·12
Äthylester	$4 \cdot 80 . 10^{-4}$	$0 \cdot 791 . 10^{-4}$	6·07	$2 \cdot 52 . 10^{-4}$	$0 \cdot 619 . 10^{-4}$	4·07
Konstantenverhältnis	2·05	2·07	—	2·47	2·44	—

Methylester:

$$\frac{K_4 \text{ Methylalkohol}}{K_4 \text{ Äthylalkohol}} = 1 \cdot 52, \quad \frac{K_1 \text{ Methylalkohol}}{K_1 \text{ Äthylalkohol}} = 1 \cdot 09.$$

Äthylester:

$$\frac{K_4 \text{ Methylalkohol}}{K_4 \text{ Äthylalkohol}} = 2 \cdot 50, \quad \frac{K_1 \text{ Methylalkohol}}{K_1 \text{ Äthylalkohol}} = 1 \cdot 28.$$

Die Übersichtstabelle zeigt, daß der Äthylester der Benzolsulfosäure sowohl mit den Alkoholen als auch mit dem Wasser eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt als der Methylester und daß die analogen Reaktionen im Äthylalkohol langsamer ablaufen.

Ferner ist als bemerkenswert hervorzuheben, daß in einem und demselben Alkohol ein bestimmtes, von dem Ester unabhängiges Verhältnis zwischen der Wirkung des Alkohols und des Wassers besteht.

Da nun nach Tabelle B für die beiden verschiedenen Wasserkonzentrationen wenig abweichende Werte von K_1 erhalten wurden, war Aussicht vorhanden, die Rolle des Wassers bei der Alkaliverseifung festzustellen.

Für diese Zwecke liegen die Verhältnisse beim Äthylalkohol günstiger und die alkalischen Verseifungen wurden daher am Äthylester in Äthylalkohol studiert.

Wenn zur Wasser-Alkoholverseifung noch die Verseifung durch Alkali tritt, so geht unter Annahme einer gleichmäßigen Wirkung des Alkalihydroxyds und -äthylats der Ansatz 7) über in

$$\frac{dx}{dt} = (K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 C_{\mathrm{OH'}}) C_{\mathrm{E}}, \tag{8}$$

wenn das Wasser ohne Einfluß auf die Alkaliwirkung ist. Ist aber die Alkaliwirkung noch außerdem der Wasserkonzentration proportional, so ist analog wie bei Gleichung 1) K_2 in Gleichung 8) und auch in den folgenden Gleichungen durch $K_2' C_w$ zu ersetzen.

Sind die Konzentrationen C_a und C_w gegenüber C_{E} groß, wie es bei den folgenden Versuchen auch der Fall war, so ist innerhalb jeder Versuchsreihe $K_4 C_a + K_1 C_w$ konstant. Ist ferner zur Zeit $t = 0$ die Esterkonzentration gleich A, die Alkalikonzentration gleich B und zur Zeit t die Menge des verseiften Esters gleich x, so erhält man aus Gleichung 8)

$$\frac{dx}{dt} = [(K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - x)](A - x). \tag{9}$$

Das Integral der Gleichung 9) lautet:

$$K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - A) =$$

$$= \frac{1}{t} \log \mathrm{nat} \frac{[K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - x)] A}{[K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 B](A - x)}. \tag{10}$$

Die Gleichung 10) hat dieselbe Form wie das Integral für die alkalische Wasserverseifung des Methylesters der Benzolsulfosäure.[1] Für das Gültigkeitsbereich und für die Auflösung der transzendenten Gleichung 10) gilt das dort Erwähnte.

Aus K_2 erhält man durch Division mit C_w den Wert K'_2.

Es wurden zehn Versuche bei einer Temperatur von 50° C. gemacht, in denen die Alkohol-, Wasser-, Ester- und Alkalikonzentrationen variierten und erstere beide die Esterkonzentration beträchtlich übertrafen, wie es für die Anwendbarkeit der Gleichung 9) erforderlich ist.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Unter K_2 sind die arithmetischen Mittel aus den Alkalikonstanten (4—7) jeder Versuchsreihe für Minuten als Zeiteinheit und Molen pro Liter als Konzentrationseinheit angegeben, welchen Einheiten der Zahlenwert von K_2 direkt proportional ist. Unter K'_2 ist der durch Division von K_2 mit C_w in obigen Einheiten erhaltene Wert angegeben.

Ferner sind noch mit Rücksicht auf die weiteren Schlüsse die Anfangskonzentration des Esters A und des Alkalis B in Molen pro Liter angegeben.[2]

Tabelle *D*.

Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C_w	0	1·036	1·790	1·844	1·928	2·072	3·351	3·516	3·629	5·028
$K_2 . 10$.	3·32	4·53	4·24	3·47	2·77	2·97	2·37	3·49	2·72	2·13
$K'_2 . 10$.	—	4·37	2·37	1·88	1·44	1·43	0·707	0·994	0·751	0·423
$A . 10^2$ ..	3·561	2·925	1·479	2·346	2·018	2·649	2·856	1·330	2·060	2·809
$B . 10^2$ ..	6·847	3·150	1·556	3·158	6·404	6·270	9·810	1·322	5·995	9·702

Die Tabelle zeigt, daß mit zunehmender Wasserkonzentration im allgemeinen ein Sinken der Konstanten K_2 und K'_2,

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 7 (1905).

[2] Die wenig sich ändernden Alkoholkonzentrationen wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

insbesondere bei letzterer, eintritt. Allein ein einfacher Zusammenhang des Sinkens der Konstanten mit der Wasserkonzentration ist durchaus nicht ersichtlich.

Zieht man aber die Alkalianfangskonzentration *B* mit in Betracht, so kann man wahrnehmen, daß bei dem allgemeinen Sinken der Konstanten mit der Zunahme der Wasserkonzentration immer ein Ansteigen des Zahlenwertes dort eintritt, wo die Alkalikonzentration kleiner ist.

Bevor die dieser Arbeit zu Grunde liegende Frage des Wassereinflusses entschieden werden konnte, mußte der Einfluß der Alkalikonzentration klargestellt werden.

Die allgemeine Abnahme der Konstanten mit Zunahme der Wasserkonzentration kann auf eine Mediumsänderung durch Wasser oder auf ein Gleichgewicht zwischen Natriumäthylat und Natriumhydroxyd im Sinne der Gleichung

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftarrows C_2H_5.OH + NaOH$$

zurückgeführt werden, wobei das Äthylat mit dem Ester rascher reagieren müßte.

Die auf diesen Ursachen beruhenden Schwankungen müssen aber dort in den Hintergrund treten, wo die Wasser-Alkoholgemische nahezu gleiche Zusammensetzung haben, was in der Tabelle *D* bei den Versuchsreihen 15, 16, 17, 18 und 19, 20, 21 der Fall ist. Die hier stattfindenden Schwankungen sind auf Rechnung einer anderen Ursache zu setzen.

Diese zweite Ursache ist, wie Tabelle *D* sehr deutlich erkennen läßt, in den Dissoziationsverhältnissen des Alkalis in der wässerig-alkoholischen Lösung zu suchen. Zugleich sieht man, daß der Einfluß der Dissoziation ein sehr beträchtlicher ist und die anderen Ursachen der Konstantenschwankung überwiegt.

Da die alkalische Verseifung eine Wirkung des Hydroxylions, beziehungsweise Äthoxylions ist, so ist nicht das gesamte Alkali, sondern nur der zerfallene Anteil in die Differentialgleichungen einzuführen.

Da die Gesamtalkalikonzentration aber jeweilig $B-x$ ist, so ist der zerfallene Anteil $\alpha(B-x)$, wenn α den Dissoziationsgrad des Alkalis im Wasser-Alkoholgemisch bezeichnet.

Die Gleichung 9) geht daher über in

$$\frac{dx}{dt} = [K_4 C_a + K_1 C_w + K_2^0 \alpha (B-x)](A-x), \qquad 11)$$

wobei K_2^0 die eigentliche Konstante der Alkaliverseifung bedeutet. Hiebei ist wieder angenommen, daß Äthoxyl- und Hydroxylionen gleich stark verseifen.

Da die Geschwindigkeit der Verseifung als eine experimentelle Größe von der Art ihrer Darstellung unabhängig ist, so erhält man aus den Gleichungen 9) und 11)

$$K_2 = K_2^0 \alpha. \qquad 12)$$

K_2 erscheint als eine Funktion des Dissoziationsgrades der wieder eine Funktion von x ist, und die Gleichung 10) ist nicht anwendbar.[1]

Setzt man aber den Dissoziationsgrad α innerhalb einer Versuchsreihe als konstant voraus, dann ist Integral 10) wieder anwendbar, und aus Gleichung 10) und 12) erhält man K_2^0.

Diese Voraussetzung trifft nahezu ein, wie im folgenden ausgeführt wird.

Die Annahme eines während der Verseifung konstant bleibenden oder wenigstens sich nur schwach ändernden Dissoziationsgrades ist zulässig, weil einerseits in den allermeisten Fällen die Alkalikonzentration die des Esters mehr oder weniger stark übertrifft und weil andrerseits die Titrationen nie bis zum völligen Verbrauche des Esters fortgesetzt wurden. Auf diese Weise treten keine exzessiven Schwankungen in der Konzentration des Alkalis auf und damit sind auch solche des Dissoziationsgrades hintangehalten.

Ferner wirkt das im Laufe der Verseifung entstehende benzolsulfosaure Natrium der Vergrößerung des Dissoziationsgrades mit fortschreitendem Alkaliverbrauch, welcher ja einer fortschreitenden Verdünnung äquivalent ist, entgegen, da ja dieses Salz ein starker Elektrolyt ist und mit dem Alkali das Natriumion gemeinsam besitzt und daher nach den Regeln der

[1] Die Darstellung des Dissoziationsgrades α als Funktion von x mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes und der Dissoziationsbeeinflussung ist selber eine komplizierte Funktion von B, x und den Dissoziationskonstanten des Alkalis und des benzolsulfosauren Natriums.

Dissoziationsbeeinflussung gleichioniger Elektrolyte die Dissoziation des Alkalis zurückdrängt.

Den noch möglichen kleinen Schwankungen des Dissoziationsgrades innerhalb einer Versuchsreihe kann noch durch Einführung des mittleren Dissoziationsgrades für jede Versuchsreihe Rechnung getragen werden.

Daß die zweite ausschlaggebendere Ursache der Konstantenschwankungen in den Dissoziationsverhältnissen zu suchen ist, zeigt auch die Tabelle D an, indem einem größeren Werte von B ein kleinerer Dissoziationsgrad α und somit ein kleinerer Wert von K_2 entspricht und umgekehrt.

Aus dem Gesagten folgt, daß die mit Hilfe des zu ermittelnden mittleren Dissoziationsgrades und der Gleichung 12) aus K_2 berechneten Werte von K_2^0 eine ganz wesentlich bessere Übereinstimmung zeigen müssen als die Werte von K_2.

Über den Dissoziationsgrad von Alkali in wässerig-alkoholischen Lösungen[1] bei einer Temperatur von 50° C. ist in der Literatur nichts bekannt und so mußte derselbe experimentell bestimmt werden.

Was die Messung des Dissoziationsgrades mit Hilfe der Leitfähigkeit anbelangt, so wurde von einer weitgehenden Genauigkeit aus mehrfachen Gründen abgesehen.

Zunächst kommen die Dissoziationsgrade mit den Konstanten K_2 in Verbindung, die als Konstanten der alkalischen Verseifung leicht Fehler von mehreren Prozenten aufweisen können.

Weiters sind die Alkoholatlösungen, namentlich in Gegenwart von Luft, nicht unverändert haltbar.[2] Ferner absorbieren die alkalischen Lösungen das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd und bei 50° verdampft der Alkohol schon sehr merklich, so daß für sehr genaue Messungen eine umständliche Apparatur erforderlich gewesen wäre.

[1] G. Carrara hat die Leitfähigkeit des Natriummethylates in absolutem Methylalkohol untersucht. Jahresber. 1896, I, 125, beziehungsweise Gazz. chim. ital., 26 (1896). Ferner hat S. Tijmstra Bz. die Leitfähigkeit von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Alkoholgemischen bei 18° untersucht. Zeitschr. für physik. Chemie, *49*, 345 (1904).

[2] Ber., *26*, 268 (1893); Recueil, XVIII, p. 14 (1899).

Die Messung wurde mit der üblichen Apparatur mit Telephon und Widerstandsgefäß mit verjüngtem Ende vorgenommen.

Um bei den größeren Verdünnungen noch brauchbare Minima zu bekommen, wurde das gesamte System geerdet und ein Kondensator mit variabler Kapazität dem Rheostaten parallel geschaltet.

Die Verdünnungen wurden im Widerstandsgefäße selbst vorgenommen und mit den Elektroden gerührt.

Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde für eine Temperatur von 25° C. bestimmt, da die spezifische Leitfähigkeit von Chlorkaliumlösungen bloß bis zu 30° C. bekannt ist.[1] Ferner wurde die spezifische Leitfähigkeit der $^1/_{10}$ normalen Chlorkaliumlösung für 50° C. mit Hilfe der Angaben von Tabellen[2] graphisch extrapoliert und die Kapazität des Gefäßes mit einer für diese Temperatur $^1/_{10}$ normalen Chlorkaliumlösung bestimmt.

Beide Kapazitäten stimmten genügend überein, wie zu erwarten war.

Die Messungen und Verdünnungen wurden mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der Lösungen, auf den verdampfenden Alkohol und insbesondere wegen der in kurzer Zeit eintretenden beträchtlichen Abnahme der Leitfähigkeit einer und derselben verdünnten Lösung mit möglichster Raschheit vollzogen.

Mit einer Füllung des Widerstandsgefäßes wurden höchstens drei Verdünnungen vorgenommen und diese waren so gewählt, daß die Meßpunkte das Gebiet der den Verseifungen entsprechenden Verdünnungen mit einschlossen.

Es wurden die Leitfähigkeiten in absolutem, über Natrium unter Anwendung eines Dampfwäschers destillierten Alkohol, in einem Alkohol, dessen Wasserkonzentration 1·920 und in einem anderen, dessen Wasserkonzentration 3·550 Mol pro Liter betrug, gemessen.

---

[1] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (1898), p. 204.

[2] Ebenda.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt und es bedeuten $\varphi.10^{-3}$ die Verdünnung in l, x die spezifische Leitfähigkeit der betreffenden Alkalilösung in reziproken Ohm pro Zentimeterwürfel, $\mu = x\varphi$ die molekulare Leitfähigkeit für die Verdünnung φ, $\alpha = \mu/\mu\infty$ den zugeordneten Dissoziationsgrad.

Eine Ostwald'sche Verdünnungskonstante konnte bei den angewendeten Konzentrationen nicht erhalten werden. Sie sinkt mit steigender Verdünnung, wie es auch z. B. die Messungen von P. Walden[1] an Salzen in Alkoholen zeigen.

Tabelle *E*.

Leitfähigkeiten und Dissoziationsgrade.

I. $C_w = 0$.

$\varphi.10^{-3}$	9·48*[2]	18·96	37·92	75·84	1422*	—	—	—	∞
$x.10^4$	20·01	12·05	7·030	3·88	0·339	—	—	—	—
μ	18·97	22·85	26·66	29·43	48·15	—	—	—	50
α	0·38	0·46	0·53	0·69	0·96	—	—	—	1

II. $C_w = 1·920$.

$\varphi.10^{-3}$	9·02*	18·04	36·08	72·16	134·5*	269·0	370·0*	—	∞
$x.10^4$	27·07	16·12	9·20	4·89	3·30	1·78	1·33	—	—
μ	24·40	29·08	33·20	35·30	44·40	47·89	49·00	—	55
x	0·44	0·53	0·60	0·64	0·81	0·87	0·89	—	1

III. $C_w = 3·550$.

$\varphi.10^{-3}$	9·11*	18·21	36·42	72·84	190·6*	381·2	762·4	1525	∞
$x.10^4$	31·25	18·40	10·58	5·89	2·69	1·400	0·719	0·407	—
μ	28·45	33·49	38·52	42·87	51·20	53·22	54·80	62·05	60
α	0·47	0·56	0·64	0·71	0·85	0·87	0·91	1·03	1

[1] Zeitschr. für physik. Chemie, *54*, 136—137 (1906).

[2] Die unverdünnten Lösungen sind mit * bezeichnet.

Die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde durch graphische Extrapolation in der Weise ermittelt, daß der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve der molekularen Leitfähigkeit nach den Meßpunkten gezeichnet und die Ordinate für unendliche Verdünnung geschätzt wurde, was bei dem guten asymptotischen Verlaufe der Kurve ohne Schwierigkeit geschehen konnte. Als Abszissen dienten natürlich die Verdünnungen. Aus einer graphischen Darstellung würde man ersehen, daß die Punkte am Ende einer Verdünnungsreihe aus dem Kurvenzuge herausfallen, wie es namentlich mit Rücksicht auf die Absorption von Kohlendioxyd und auf die Verdünnung zu erwarten ist. Die ersten Punkte der nächsten Verdünnungsreihe fallen ordnungsgemäß wieder in die Kurve.

Als Direktionskurve wurde die der Versuchsreihe III in Tabelle *E* entsprechende Kurve genommen, weil sie die relativ größten Leitfähigkeiten enthält und daher am genauesten ist.

Für die den Versuchsreihen I und II entsprechenden Kurven wurden so viele Punkte ermittelt, daß über ihren weiteren Verlauf kein Zweifel herrschen konnte.

Wiewohl Lobry de Bruyn und Alph. Steger[1] durch ihre Studien an der Zersetzung des *o*-Dinitrobenzols durch Natriummethylat und -äthylat in wässerigen Methyl- und Äthylalkohol gezeigt haben, daß in diesen Gemischen das Alkali teils als Alkoholat, teils als Hydroxyd vorhanden ist, ist die Messung des Dissoziationsgrades α durch die Leitfähigkeit dennoch einwandfrei, wie folgt:

Das Verhältnis zwischen Äthoxyl- und Hydroxylionen ist in ein und demselben Wasser-Alkoholgemisch konstant.

Bezeichnet man mit β jenen Bruchteil des dissoziierten Alkalis, der als dissoziiertes Alkoholat vorhanden ist, so ist der Bruchteil $(1-\beta)$ des dissoziierten Alkalis als Hydroxyd vorhanden.

Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions mit $l_{Na'}$, die des Äthoxylions mit $l_{Ae'}$ und die des Hydroxylions mit $l_{OH'}$, so ist die Leitfähigkeit eines Mols Alkali

$$\lambda = \alpha[\beta(l_{Na'}+l_{Ae'})+(1-\beta)(l_{Na'}+l_{OH'})]$$

[1] Recueil, XVIII, 41 (1899).

und dessen Endleitfähigkeit im selben Wasser-Alkoholgemisch

$$\lambda\infty = [\beta(l_{Na'}+l_{Ae'})+(1-\beta)(l_{Na'}+l_{OH'})],$$

woraus sich $\alpha = \lambda/\lambda\infty$ ergibt.

Die Dissoziationsgrade wurden in gleicher Weise wie die molekularen Leitfähigkeiten als Ordinaten und die Verdünnungen als Abszissen dargestellt. Die Kurven zeigen, daß bei sonst gleichen Umständen der Dissoziationsgrad mit dem Wassergehalte steigt.

Mit Hilfe dieser Kurven wurde in folgender Weise der mittlere Dissoziationsgrad bestimmt. Es wurde das arithmetische Mittel aller x einer Versuchsreihe gebildet und dieses von der Anfangskonzentration des Äthylats subtrahiert. Dieser mittleren Äthylatkonzentration entspricht der gesuchte mittlere Dissoziationsgrad, welcher gemäß der zu dieser gehörigen Verdünnung aus der Dissoziationskurve entnommen wurde.

In der nun folgenden Tabelle bedeuten C_a die Alkohol-, C_w die Wasserkonzentration, α_m den mittleren Dissoziationsgrad der Versuchsreihe, K_2 und K_2' die Konstanten der alkalischen Verseifung ohne Berücksichtigung der Dissoziation, K_2^0 und $K_2'^0$ die analogen Konstanten mit Berücksichtigung der Dissoziation nach Gleichung 12). Die Einheit der Alkoholkonzentration ist diejenige des reinen Alkohols bei 50° C. Die Wasserkonzentration und die Konstanten beziehen sich auf Mole pro Liter.

Tabelle *F*.

Versuchsreihe	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C_a [1]	1·000	0·975	0·975	0·962	0·962	0·964	0·934	0·945	0·941	0·912
C_w	0	1·036	1·790	1·844	1·928	2·072	3·351	3·516	3·629	5·028
α_m	0·48	0·63	0·78	0·66	0·53	0·58	0·52	0·88	0·60	0·52
$K_2.10$	3·32	4·53	4·24	3·47	2·77	2·97	2·37	3·49	2·72	2·13
$K_2'.10$	—	4·37	2·37	1·88	1·44	1·43	0·707	0·994	0·751	0·423
$K_2^0.10$	6·92	7·19	5·44	5·26	5·23	5·12	4·56	3·97	4·54	4·10
$K_2^{0\prime}.10$	—	6·93	3·50	2·85	2·72	2·47	1·36	1·13	1·25	0·814

[1] Daß zu gleichen Alkoholkonzentrationen verschiedene Wasserkonzentrationen kommen, rührt, von den Versuchsfehlern abgesehen, von dem zugesetzten Ester her.

Die Zahlen der Tabelle *F* zeigen ein mit der Zunahme des Wassergehaltes parallel gehendes Sinken der Konstanten der alkalischen Verseifung an, welches bei den Konstanten $K_2^{0\prime}$ noch beträchtlicher ist.

Es ergibt sich also die bemerkenswerte Tatsache, daß innerhalb der untersuchten Wasser-Alkoholgemische und innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Versuche das Wasser die reine Alkoholverseifung und seine eigene Verseifung nicht beeinflußt, hingegen die Wirkung des Alkalis verzögert. (Nur bei sehr kleinem Wassergehalte scheint das Wasser die Alkaliwirkung zu beschleunigen.)

Während also das Wasser für die Alkohol- und Wasserverseifung keine Änderung des Mediums bezüglich der untersuchten Gemische hervorbringt, ist dies jedoch für die Alkaliverseifung der Fall. Infolgedessen kann nicht entschieden werden, ob das Wasser die Alkaliwirkung nach Gleichung 2) beschleunigt oder nicht, da prinzipiell zugegeben werden muß, daß Verzögerung der Alkaliverseifung durch Mediumsänderung und Beschleunigung nebeneinander bestehen können. Im vorliegenden Falle würde natürlich die Verzögerung überwiegen.

Für den Einfluß des Mediums läßt sich auf Grund folgender Annahmen eine die Verhältnisse gut darstellende Interpolationsformel aufstellen.

Je nach der Art des Lösungsmittels werden sich der Ester und das Alkali in einem für die Reaktion mehr oder weniger günstigen Zustande befinden, was in der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdrucke kommt. Diese kann man sich daher in zwei Faktoren zerlegt denken, welche die Reaktionsfähigkeit des Esters und des Alkalis darstellen. Die Geschwindigkeitskonstante muß als Produkt der Reaktionsfähigkeiten erscheinen, da die Reaktion schon ausbleibt, wenn ein Medium bloß einen Reaktionsbestandteil in einem ungeeigneten Zustand enthält, während der andere Bestandteil in einem für die Reaktion geeigneten Zustand wie in einem anderen Medium vorhanden sein kann.

Hat man ein Gemisch von zwei Medien, so wird sich die Reaktionsfähigkeit jedes Reaktionsbestandteiles nach den

Regeln der Mischungsrechnung wenigstens annähernd darstellen lassen.

Bezeichnet e_a die Reaktionsfähigkeit des Esters in Alkohol, e_w die in Wasser, a_a die des Alkalis in Alkohol und a_w die in Wasser, so wird zunächst die Geschwindigkeitskonstante der Alkaliverseifung in Alkohol $K_{2a} = e_a . a_a$ und in Wasser $K_{2w} = e_w . a_w$ sein.

Kommen in einem Gemisch pro Volumseinheit n_a Moleküle Alkohol auf n_w Moleküle Wasser, so ist nach der Mischungsrechnung

$$K_2^0 = \left(e_a \frac{n_a}{n_a+n_w} + e_w \frac{n_w}{n_a+n_w}\right)\left(a_a \frac{n_a}{n_a+n_w} + a_w \frac{n_w}{n_a+n_w}\right).$$

Hiebei stellen die Klammern die Reaktionsfähigkeiten des Esters und Alkohols im Gemisch dar. Beim Verschwinden von n_a, beziehungsweise n_w erhält man natürlich aus obiger Formel K_{2a}, beziehungsweise K_{2w}.

n_a und n_w können direkt durch c_a und c_w ersetzt werden.

Durch Umformung obiger Gleichung erhält man

$$K_2^0 = \frac{a+bx+cx^2}{(x+1)^2},$$

worin $x = c_w/c_a$, $a = e_a . a_a$, $b = e_w . a_a + e_a . a_w$ und $c = e_w . a_w$ ist.

Bestimmt man passende Werte von a, b und c für obige Form, so ergeben die berechneten und gefundenen Werte eine genügend gute Übereinstimmung wie folgt:

Tabelle *G*.

$a = 6 \cdot 60$, $b = 18 \cdot 5$, $c = 1 \cdot 20$

c_w/c_a	0	1·062	1·836	1·917	2·003	2·150	3·588	3·720	3·855	5·512
$K_2^0 . 10$ gef....	6·92	7·19	5·44	5·26	5·23	5·12	4·56	3·97	4·54	4·10
$K_2^0 . 10$ ber....	6·60	6·49	5·55	5·46	5·39	5·23	4·20	4·13	4·06	3·42

Ob diese Formel bloß für die vorliegenden Verhältnisse gilt oder ob sie prinzipiell die Änderung des Mediums bei Gemischen darstellt, kann mit dem vorliegenden geringen und überdies komplizierten Material nicht erhärtet werden.

Für reines Wasser ergibt sich nach der Extrapolationsformel $10.K_2^0 = 1 \cdot 20$, während der Wert $0 \cdot 903$[1] gefunden wurde, wonach es scheint, daß die Formel für die ganze Mischreihe gilt.

Zu bemerken ist fernerhin noch, daß sich die Abnahme der Konstanten K_2^0 mit der Zunahme des Wassergehaltes nicht durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Wasser, Äthylat, Alkohol und Hydroxyd darstellen lassen, indem die mit Hilfe obiger Zahlen berechnete Gleichgewichtskonstante meist negativ ausfällt.

Experimenteller Teil.

A. Die Apparatur.

Das Nähere über die verwendete Apparatur ist in einer früheren Abhandlung[2] ausführlich angegeben.

Als Verseifungsgefäße dienten 200 cm^3-Meßkolben aus Jenaerglas mit Kubikzentimeterteilung im Halse und eingeschliffenem Stöpsel.

Zur genaueren Bürettenablesung wurden Göckel'sche Blenden verwendet.

Bezüglich der Reaktionstemperatur von 50° C. ist zu bemerken, daß auch hier das Zehntelgradthermometer keine sichtbaren Schwankungen in der Thermostatentemperatur zeigte. Auch bei dieser Temperatur erwiesen sich die eingeschliffenen Stöpsel für die alkoholischen Lösungen als vollkommen genügend dicht.

B. Darstellung der Ester.

Bezüglich des Methylesters der Benzolsulfosäure ist die Darstellungsmethode ausführlich in einer früheren Mitteilung[3] angegeben.

---

[1] Versuchsreihe Nr. 24 im experimentellen Teile.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 9 (1905).

[3] Monatshefte für Chemie, *26*, 8 (1905).

Für die Darstellung des Äthylesters wurde aus Alkohol umkristallisiertes, bei 135° getrocknetes benzolsulfosaures Natrium und die äquivalente Menge Diäthylsulfat verwendet, welche durch 4 Stunden bei 150° aufeinander wirkten. Die Abscheidung des Äthylesters ist die gleiche wie beim Methylester.

Bei der zweiten Fraktionierung ging der Ester bei 147° C. (unkorr.) und 9 *mm* Druck über.

Die Ausbeute war ebensogut wie beim Methylester.

C. Das Medium der Reaktion.

Es war nicht leicht, ein Medium zu finden, in welchem sich Wasser, Ester und Alkali in Mengen nebeneinander lösen, wie es für die Versuchszwecke notwendig war. Das zuerst verwendete Aceton erfüllt wohl die Bedingungen bei Wasser und Ester, jedoch ist die Löslichkeit der fixen Alkalien in Wasser-Acetongemischen eine sehr geringe. Bei erhöhtem Alkalizusatz scheidet sich eine wässerig-alkalische Schichte ab. Versuche mit Tetraäthylammoniumhydroxyd ergab wohl eine etwas größere Alkalilöslichkeit, doch traten dieselben Übelstände ein. Zu diesen Mißlichkeiten kam noch hinzu, daß der Wassergehalt der verwendeten Alkalien nicht leicht bestimmbar ist und daß bei höheren Alkalikonzentrationen, also insbesondere bei Anwendung der Ammoniumbase, das Aceton sehr merklich kondensierte, wie eine eingehendere Untersuchung zeigte.

Bei Anwendung von wasserfreiem Aceton und wasserfreier Ammoniumbase, wobei eine ziemlich erhöhte Löslichkeit letzterer erzielt wurde, bräunte sich alsbald die Lösung, nach längerem Stehen trat Schichtenbildung durch das entstandene Kondensationswasser ein. Ferner geht der Alkalititer zurück.

Die Untersuchung der erhaltenen öligen Kondensationsprodukte ergab, daß durch das Tetraäthylammoniumhydroxyd im wesentlichen die Produkte der alkalischen Kondensation, namentlich Isophoron (Δ^1-Trimethyl-1, 3, 3-Cyklohexenon-5 nach Kerp und Müller[1]) und die sogenannten Xylitöle ent-

---

[1] W. Kerp und F. Müller, Ann., *299*, 193 (1897).

stehen, wie Kerp,[1] Kerp und Müller,[2] Bredt und Rübel[3] und andere Forscher gezeigt haben.

Statt des ungeeigneten Acetons wurden Methyl- und Äthylalkohol in Anwendung gebracht, welche wohl die für die vorliegenden Zwecke an das Medium zu stellenden Anforderungen erfüllen, jedoch selbst mitreagieren, wie schon erwähnt wurde.

Die Alkohole wurden mit gebranntem Kalk getrocknet und unter Anwendung eines Glasperlendephlegmators nochmals destilliert. Die Trockenheit wurde durch Dichtebestimmungen kontrolliert und die Alkohole erwiesen sich nahezu völlig absolut.

Die Wasserspuren, die den kalktrockenen Alkoholen anhafteten, sind ohne Belang. Der Wassergehalt wurde durch Mischen von gewogenem Wasser und Alkohol und Messen des Volumens bei 50° C. genau bestimmt. Es wurde aber auch das Wasser erst bei Zusammenstellung des Verseifungsgemisches zugesetzt.

D. Die Äthylatlösung.

Das zu den Versuchen nötige Alkali wurde durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol hergestellt. Durch Titration eines aliquoten Teiles der Lösung ist ihre Zusammensetzung bestimmt.

Die Äthylatlösung wurde für jede Versuchsreihe frisch und in entsprechender Stärke bereitet.

E. Die Verseifungen.

I. Alkoholverseifungen.

Die Zusammenstellung der Verseifungsgemische wurde in 200 cm^3-Meßkolben mit 0·1 cm^3-Teilung im Halse vorgenommen, indem 2 bis 3 *g* Ester auf 0·0001 *g* genau ein-

---

[1] Über die alkalische Kondensation des Acetons gibt W. Kerp ausführliche Literaturangaben in den Ann., *290*, 123 (1896).

[2] W. Kerp und F. Müller, Ann., *299*, 193 (1897).

[3] J. Bredt und R. Rübel, Ann., *299*, 160 (1897).

gewogen wurden und hierauf zirka 200 cm^3 Alkohol zugesetzt wurden.

Nach dem Temperaturausgleiche wurde das Reaktionsvolumen abgelesen und mit der 25 cm^3-Pipette zur **Titration** der entstandenen Säure abpipettiert, welche mit 0·0659 normaler Barytlösung, die bei allen Titrationen verwendet wurde, vorgenommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in zwei- bis dreifachem Überschusse von Leitfähigkeitswasser einfließen gelassen.

Die Gesamtesterkonzentration E für 25 cm^3 Verseifungsgemisch ist über die 0·01 cm^3 Barytlösung genau bekannt, wie leicht zu finden ist.

Die Esteranfangskonzentration A ist gleich der Gesamtesterkonzentration in Kubikzentimeter Baryt für 25 cm^3 Gemisch, vermindert um den Barytverbrauch der ersten Titration.

Das x entspricht der Zunahme des Barytverbrauches gegenüber der ersten Titration.

A und x werden hauptsächlich durch die Abpipettierungs- und Titrationsfehler beeinflußt. Um möglichst genau das Volumen von einer Temperatur von 50° C. abzupipettieren, wurde die Pipette durch Ausspülen mit dem Reaktionsgemisch vorgewärmt, wobei die Spülflüssigkeit weggegossen wurde.

Da das Füllen der Pipette in zirka 50 Sekunden beendigt war, fand durch äußerliche Abkühlung keine erhebliche Kontraktion und somit kein wesentlicher Fehler in der Abpipettierung von 25 cm^3 Gemisch pro 50° C. statt. Übrigens ist dieser kleine Fehler wegen der gleichen Umstände konstant und für die Entscheidung der Frage belanglos, weil eigentlich ein um eine Spur größeres Volumen als 25 cm^3 abpipettiert wurde.

Als Zeitpunkt wurde die Mitte der Titrationsdauer genommen;

als Nullpunkt der Zeitzählung der Zeitpunkt der ersten Titration.

In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse sowie die experimentellen Umstände angegeben.

In den ersten beiden Spalten ist die Ester-Alkoholkombination ersichtlich, in der dritten Spalte bedeutet G das Gewicht des eingewogenen Esters in Grammen, V das Reaktionsvolumen in Kubikzentimetern bei 50° C., E die Gesamtesterkonzentration in Kubikzentimetern der 0·0659-normalen Barytlösung pro 25 cm^3 Gemisch von 50° C. und A die Esteranfangskonzentration, bezogen auf gleiche Umstände. Unter t ist die Zeit in Minuten, unter x die Zunahme des Barytverbrauches gegen die erste Titration pro 25 cm^3 Gemisch und unter K_4 die für jeden Versuch berechnete Konstante angegeben. Eigentlich ergibt der Versuch unmittelbar das Produkt $K_4 C_A$, welches aber im Zahlenwerte gleich K_4 wird, wenn die Konzentration des absoluten Alkohols bei 50° gleich 1 gesetzt wird, was auch bei allen Berechnungen geschah. Von der Verdünnung des absoluten Alkohols durch den Ester wurde abgesehen, da sie ganz unbedeutend ist.

I. Alkoholverseifungen.

Versuchsreihe Nr.	Alkohol	Ester	Zusammenstellung	t	x	$K.10^4$
1			$G =$ 3·0845	0	0	—
			$V =$ 207·0	162	4·52	9·49
		Methyl-	$E =$ 32·82	445	11·15	9·92
			$A =$ 31·14	558	13·77	10·10
				1147	21·65	10·35
	Methyl-					
2			$G =$ 3·0153	0	0	—
			$V =$ 207·8	96	1·13	4·79
			$E =$ 28·03	259	3·00	5·01
		Äthyl-	$A =$ 24·93	518	5·80	5·11
				1017	10·67	5·25
				1589	14·06	5·22
				2693	22·53	5·18

Versuchsreihe Nr.	Alkohol	Ester	Zusammenstellung	t	x	$K\,10^4$
3	Äthyl-	Methyl-	$G = 2 \cdot 5645$	0	0	—
			$V = 207 \cdot 0$	100	1·60	6·01
			$E = 27 \cdot 33$	790	10·25	6·20
			$A = 26 \cdot 48$	1035	12·57	6·22
				1595	16·68	6·22
				2447	20·78	6·25
4		Äthyl-	$G = 2 \cdot 9533$	0	0	—
			$V = 207 \cdot 5$	406	2·70	2·98
			$E = 27 \cdot 50$	1136	6·80	2·78
			$A = 25 \cdot 90$	1854	10·20	2·77
				2629	13·30	2·78
				3134	15·08	2·82

Die K_4-Werte sind gut konstant und bei der Kombination Äthylalkohol-Äthylester am kleinsten, während die Methylverbindungen am raschesten reagieren.

II. Alkohol-Wasserverseifungen.

Bei den Wasser-Alkoholverseifungen ist es wichtig, die Wasser- und Alkoholkonzentrationen genügend genau zu kennen, insbesondere die eintretenden Kontraktionen beim Mischen zu beachten. Am bequemsten umgeht man die Komplikationen bei der Kontraktion und bei der Wärmeausdehnung durch Bestimmung des Alkohol- und Wassergewichtes und durch Messung des Volumens dieses Gemisches bei 50° C. Hiedurch ist die Zusammensetzung des Gemisches gravimetrisch und für 50° volumetrisch gegeben.

Pipettiert man zu den in die Reaktionskolben eingewogenen Estermengen bei 50° C. gemessene Volumina des Wasser-Alkoholgemisches und mißt man außerdem noch das Volum

des Verseifungsgemisches bei dieser Temperatur, so ist seine Zusammensetzung völlig bestimmt.

Alkohol und Wasser wurden auf 0·01 *g* und Ester auf 0·0001 *g* genau gewogen. Die größeren Alkohol- und Wassermengen wurden auf einer empfindlichen großen Wage gewogen. Ester und Alkoholmengen waren ungefähr dieselben wie früher, der Wassergehalt betrug 4 bis 8% des Gemisches.

Wurde destillierter gewöhnlicher Alkohol genommen, so wurde durch die Dichtenbestimmung seine Zusammensetzung ermittelt.

Hiezu wurden die Tabellen in Landolt-Börnstein-Meyerhoffer[1] verwendet.

Die Dichten des Alkohols wurden bei Zimmertemperatur bestimmt. Da die Tabellen die Gewichtsprozente Alkohol für die Dichten des Alkohols bei 10°, 15°, 20° und 30° C., bezogen auf Wasser von 15°, enthalten und die Dichtenänderungen bei den Gewichtsprozenten von 90 bis 100 pro Grad ziemlich gleiche sind, konnten die gefundenen Dichten für die Tabellen umgerechnet werden.

Um die Alkoholkonzentration im Verseifungsgemisch in Bruchteilen der Konzentration des absoluten Alkohols bei 50° ausdrücken zu können, muß man das Gewicht Alkohol im Gemisch und im absoluten Alkohol von 50° C. pro Volumseinheit kennen. Das Gewicht Alkohol pro Volumseinheit des Gemisches ist aus seiner Zusammenstellung bekannt und das Gewicht des absoluten Alkohols in der Volumseinheit bei 50° C. kann aus den Tabellen ermittelt werden.

Dividiert man beide Gewichtsmengen, so erhält man die Alkoholkonzentration in obigen Einheiten.

Die Konstante der Wasserverseifung wird folgendermaßen berechnet.

Es wird zunächst die Konstante monomolekular ausgerechnet. Sie sei mit k bezeichnet.

---

[1] Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, III. Aufl. (1905), p. 357, 358.

Dann ist

$$K_1 = \frac{k - K_4 C_a}{C_w},$$

woraus K_1 berechnet werden kann.

Da die Größen C_a und C_w innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe sich nicht merklich ändern, liefert jede einen bestimmten Wert von K_1.

Stimmen für zwei Versuchsreihen mit verschiedener Wasserkonzentration die Werte K_1 überein, so ist keine Änderung des Mediums durch die Wasserzusätze bewirkt worden.

Bezüglich der experimentellen Durchführung der Wasser-Alkoholverseifungen gilt dasselbe wie für die Verseifungen mit den reinen Alkoholen.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die vorkommenden Größen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Außerdem bedeutet C_w die Wasserkonzentration pro 25 cm^3 Verseifungsgemisch bei 50° C. in Kubikzentimetern der 0·0659 normalen Barytlauge, wobei ein Molekül H_2O einem halben Molekül $Ba(OH)_2$ mit Rücksicht auf die verseifende Wirkung äquivalent gesetzt wurde.

C_a ist die Alkoholkonzentration im Gemisch bei 50° C. und k die errechnete monomolekulare Konstante der Versuchsreihe. Unter K_1 ist die aus dem k-Mittel berechnete Wasserkonstante verzeichnet.

Die Konstanten k stimmen in jeder Versuchsreihe gut überein. Auch die berechneten K_1-Werte stimmen für zwei zusammengehörige Kombinationen genügend gut überein, woraus sich ergibt, daß bei zirka 4 bis 8% Wassergehalt noch keine Mediumsänderung entsteht und die Wasserwirkung der Wasserkonzentration proportional ist.

A. Methylalkohol-Methylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 5.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 32 \cdot 12$	162	5·30	12·1	$4 \cdot 29.10^{-7}$
$A = 30 \cdot 00$	263	8·19	12·2	
$C_W = 647$	444	12·48	12·1	
$C_A = 0 \cdot 960$	588	15·31	12·2	
	1148	22·89	12·5	
		k-Mittel...	12·21	

Versuchsreihe Nr. 6.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 32 \cdot 54$	162	6·16	14	$4 \cdot 32.10^{-7}$
$A = 29 \cdot 84$	264	9·45	14·6	
$C_W = 1294$	444	14·18	14·6	
$C_A = 0 \cdot 920$	588	17·15	14·6	
	1149	24·45	14·9	
		k-Mittel...	14·56	

B. Methylalkohol-Äthylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 7.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 209 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 29$	94	1·25	5·82	$2 \cdot 08.10^{-7}$
$A = 23 \cdot 54$	257	3·37	6·08	
$C_W = 642$	516	6·45	6·16	
$C_A = 0 \cdot 940$	1069	11·67	6·49	
	1588	15·48	6·79	
	2692	21·59	—	
		k-Mittel...	6·27	

Versuchsreihe Nr. 8.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 206 \cdot 5$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 56$	94	1·54	7·81	$2 \cdot 08.10^{-7}$
$A = 23 \cdot 08$	259	4·07	7·55	
$C_W = 1296$	516	7·62	7·81	
$C_A = 0 \cdot 920$	1069	13·10	7·85	
	1588	16·83	7·23	
	2691	21·42	—	
		k-Mittel...	7·65	

C. Äthylalkohol-Methylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 9.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 212\cdot0$	0	0	—	—
$E = 26\cdot75$	101	2·10	8·61	$3\cdot80.10^{-7}$
$A = 25\cdot45$	789	12·75	8·79	
$C_W = 650$	1036	15·21	8·95	
$C_A = 0\cdot972$	1597	19·35	8·88	
	2446	22·63	9·00	
		k-Mittel...	8·85	

Versuchsreihe Nr. 10.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 218\cdot0$	0	0	—	—
$E = 26\cdot10$	103	2·48	10·48	$4\cdot13.10^{-7}$
$A = 24\cdot45$	791	14·10	11·28	
$C_W = 1260$	1038	16·68	11·05	
$C_A = 0\cdot945$	1598	20·31	11·12	
	2447	23·00	11·60	
		k-Mittel...	11·11	

D. Äthylalkohol-Äthylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 11.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 98$	404	3·60	3·288	$1 \cdot 65.10^{-7}$
$A = 25 \cdot 68$	1135	8·93	3·262	
$C_W = 653$	1852	12·96	3·220	
$C_A = 0 \cdot 964$	2627	16·51	3·235	
	3134	18·45	3·257	
		k-Mittel...	3·2524	

Versuchsreihe Nr. 12.

Zusammenstellung	t	x	$k.10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 28 \cdot 72$	404	4·39	4·015	$1 \cdot 60.10^{-7}$
$A = 25 \cdot 67$	113	10·75	4·020	
$C_W = 1306$	1853	15·32	3·990	
$C_A = 0 \cdot 936$	2628	18·92	3·940	
	3134	20·80	3·925	
		k-Mittel...	3·9780	

III. Alkohol-Wasser-Alkaliverseifungen.

Die Zusammenstellung dieses Verseifungsgemisches geschah in der Weise, daß zu dem gewogenen, in vorher beschriebener Art bereiteten Wasser-Alkoholgemisch eine gewogene Menge der absoluten Äthylatlösung hinzugefügt und das Volumen der Mischung bei 50° C. gemessen wurde, wodurch die Zusammensetzung des Gemisches pro Volumseinheit bekannt ist.

Von diesem Gemisch wurden 200 cm^3 bei 50° C. zur eingewogenen Estermenge pipettiert und nach erfolgtem Temperaturausgleiche wurde das Volumen des Reaktionsgemisches gemessen.

Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile wurden für dieses Reaktionsgemisch berechnet.

Die Alkalikonzentration war der Esterkonzentration ungefähr gleich oder stieg bis zum zirka Vierfachen der letzteren.

Zur Titration gelangten wieder 25 cm^3 des Gemisches bei 50° C., welche in eine gemessene, durch Leitfähigkeitswasser reichlich verdünnte Salzsäure einfließen gelassen wurden. Der geringe Säureüberschuß wurde mit der Lauge zurücktitriert.

Lauge und unverdünnte Säure besaßen ungefähr gleiche Normalität.

Als Zeitpunkt jeder Titration wurde die Mitte der Einflußdauer in die Säure genommen, da in dieser mit Wasser verdünnten, abgekühlten schwach sauren Lösung die Reaktion viel langsamer fortschreitet als in der warmen alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit.

Zeitnullpunkt ist wieder die erste Titration. Das x entspricht der Abnahme der Alkalität des Verseifungsgemisches pro 25 cm^3 bei 50° C., von der ersten Titration an gerechnet.

Die Anfangskonzentrationen des Esters und des Äthylats, welche für ein Titrationsvolum von 25° C. in Kubikzentimetern der 0·0659 normalen Barytlauge berechnet sind, erfährt man, indem man von den in gleicher Weise berechneten Totalkonzentrationen die Abnahme der Äthylattotalkonzentration bis zur ersten Titration abzieht.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der alkalischen Verseifung angegeben.

Zu den Bestimmungsangaben des Verseifungsgemisches kommt noch die Äthylatanfangskonzentration B in obigen Einheiten hinzu.

In den Versuchsreihen 23 und 24 sind die Resultate der wässerigen, beziehungsweise wässerig-alkalischen Verseifung des Äthylesters angeführt, welche wegen der geringen Löslichkeit des Esters keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben und den Zweck haben, die Wirkung des Alkalis in reinem Wasser ungefähr zu schätzen.

E. Äthylalkohol-Wasser-Alkaliverseifungen des Äthylesters.

Versuchsreihe Nr. 13.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 202 \cdot 8$	20	4·44	8·33
$E = 14 \cdot 33$	85·5	10·42	8·80
$A = 13 \cdot 55$	110·5	11·44	9·12
$B = 26 \cdot 05$	116·5	11·74	9·56
$C_W = 0$	163·5	12·39	8·72
$C_A = 1 \cdot 000$	177·0	12·98	8·25
	185·5	12·99	8·25
		Mittel...	8·72

Versuchsreihe Nr. 14.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 201 \cdot 4$	8·45	0·98	11·77
$E = 13 \cdot 72$	27·40	2·54	11·55
$A = 11 \cdot 13$	49·83	3·89	11·27
$B = 11 \cdot 99$	87·58	5·82	12·17
$C_W = 394$	150·0	7·49	12·74
$C_A = 0 \cdot 975$		Mittel...	11·90

Versuchsreihe Nr. 15.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 201·0$	34·0	1·08	11·60
$E = 11·63$	40·0	1·26	11·40
$A = 5·63$	85·0	2·11	11·08
$B = 5·92$	90·0	2·18	10·87
$C_W = 684$	174·0	3·26	11·96
$C_A = 0·975$	180·0	3·30	10·96
		Mittel...	11·14

Versuchsreihe Nr. 16.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 204·1$	15·08	1·39	11·54
$E = 11·29$	35·00	2·67	9·32
$A = 8·93$	49·95	3·22	8·39
$B = 12·02$	72·75	4·08	8·28
$C_W = 720$	204·84	6·57	8·05
$C_A = 0·962$		Mittel...	9·12

Versuchsreihe Nr. 17.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 201·3$	18·22	2·17	7·71
$E = 12·49$	34·50	3·51	7·74
$A = 7·68$	49·13	4·28	7·48
$B = 24·36$	72·42	5·15	7·06
$C_W = 733$	119·63	6·16	6·48
$C_A = 0·962$		Mittel...	7·29

Versuchsreihe Nr. 18.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 201 \cdot 2$	13·0	1·92	8·12
$E = 14 \cdot 59$	27·5	3·80	7·96
$A = 10 \cdot 08$	55·5	5·94	7·99
$B = 23 \cdot 86$	103·5	7·98	7·99
$C_{W} = 788$	181·5	9·32	7·00
$C_A = 0 \cdot 964$		Mittel...	7·81

Versuchsreihe Nr. 19.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 202 \cdot 1$	51·5	7·37	6·62
$E = 18 \cdot 08$	68·5	8·27	6·36
$A = 10 \cdot 87$	95·0	9·14	6·04
$B = 37 \cdot 33$	135·5	9·95	5·91
$C_W = 1274$		Mittel...	6·23
$C_A = 0 \cdot 934$			

Versuchsreihe Nr. 20.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V = 207 \cdot 4$	88·0	1·42	9·12
$E = 11 \cdot 58$	92·0	1·48	8·90
$A = 5 \cdot 06$	178·0	2·48	8·99
$B = 5 \cdot 03$	183·0	2·58	9·70
$C_{W} = 1337$		Mittel...	9·18
$C_A = 0 \cdot 945$			

Versuchsreihe Nr. 21.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V =$ 206·2	13·0	1·44	6·87
$E =$ 12·72	27·0	2·57	6·88
$A =$ 7·84	56·0	4·39	7·02
$B =$ 22·81	104·0	6·14	7·57
$C_W =$ 1380	181·5	7·18	7·45
$C_A =$ 0·941		Mittel...	7·16

Versuchsreihe Nr. 22.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$
$V =$ 207·1	50·5	6·82	5·97
$E =$ 17·22	67·5	7·75	5·80
$A =$ 10·69	94·5	8·51	5·19
$B =$ 36·92	135·0	9·59	5·40
$C_W =$ 1912		Mittel...	5·59
$C_A =$ 0·912			

F. Äthylester und Wasser.

Versuchsreihe Nr. 23 (Wasserverseifung).

Zusammenstellung	t	x	$K_1 C_W . 10^2$	$K_1 . 10^{-7}$	$K_1^0 . 10^4$
$V =$ 200·7	0	0	—	—	—
$E =$ 3·84	22·75	0·50	1·06	5·08	1·93
$A =$ 2·34	26·58	0·60	1·12	5·36	2·04
$B =$ 0	62·83	1·15	1·09	5·23	1·99
$C_W =$ 2·086·10^4		Mittel..	1·09	5·23	1·99
$C_A =$ 0					

Versuchsreihe Nr. 24 (Wasser-Alkaliverseifung).

Zusammenstellung	t	x	$K_2 . 10^4$	$K_2^0 . 10$
$V = 206·3$	0	0	—	—
$E = 3·84$	6·20	0·22	—	—
$A = 2·64$	21·72	1·02	2·91	1·107
$B = 40·67$	27·20	1·05	1·87	0·712
$C_W = 2·086 . 10^4$	72·42	2·01	2·88	1·096
$C_A = 0$		Mittel . . .	2·35	0·903

Die Konstanten K_2 stimmen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen meist gut überein. Zum Teil zeigen sie einen steigenden, zum Teil einen fallenden Gang, woraus sich ergibt, daß der Dissoziationsgrad innerhalb einer Versuchsreihe sich wenig ändert und der Einfluß seiner Schwankungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bleibt. Andernfalls müßten alle Konstanten steigen oder fallen, je nachdem der Dissoziationsgrad des entstehenden Natriumsalzes kleiner oder größer als der des Alkalis ist.

Faßt man die Ergebnisse dieser Arbeit über den Einfluß des Wassers auf die Verseifung der Sulfosäureester zusammen, so kann man sagen:

1. In Methyl- und Äthylalkohol mit einem Wassergehalte von 0 bis zu zirka 10% verseifen die Alkohole und das Wasser die Sulfosäureester entsprechend dem Massenwirkungsgesetze mit einer ihrer Konzentration proportionalen Wirkung.

Für die Alkohol- und Wasserverseifung bringt daher der Wasserzusatz bis zu zirka 10% noch keine Änderung des Mediums hervor.

2. Der Methylester der Benzolsulfosäure zeigt unter sonst gleichen Umständen eine größere Reaktionsfähigkeit mit den Alkoholen und dem Wasser als der Äthylester.

Die Ester werden beide vom Methylalkohol rascher verseift als vom Äthylalkohol. Auch das Wasser zeigt im Methylalkohol beiden Estern gegenüber eine größere Reaktionsfähigkeit.

3. In einem und demselben Alkohol ist das Verhältnis zwischen der Wasser- und Alkoholwirkung konstant und vom Ester unabhängig.

4. Die Wirkung des Alkalis in wässerig-alkoholischen Gemischen auf die Sulfosäureester ist eine Wirkung des Hydroxyl-, beziehungsweise Äthoxylions. Demnach nimmt nur der dissoziierte Anteil des Alkalis an der Reaktion teil, welcher der »aktiven« Masse des Alkalis entspricht.

5. Das Wasser spielt bei der Alkaliverseifung eine komplizierte Rolle. Einerseits erhöht es bei sonst gleichen Umständen die Dissoziation des Alkalis, was durch die Leitfähigkeitsmessungen dargetan wurde. Andrerseits bewirkt das Wasser neben dieser Vermehrung der aktiven Masse des Alkalis durch Änderung des Mediums Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung.

Bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen liegt die Möglichkeit einer beschleunigenden Wirkung des Wassers vor.

Bei größeren Wasserkonzentrationen wirkt es aber verzögernd auf die alkalische Verseifung.

Für die Wirkung des Wassers, beziehungsweise für den Zusammenhang zwischen Wasser-Alkoholkonzentration und Alkaliverseifungskonstanten ist eine die Verhältnisse ziemlich gut wiedergebende Interpolationsformel aufgestellt worden. Die Grundlage für die Ableitung dieser Formel bildet die Annahme einer verschiedenen Reaktionsfähigkeit des Esters und des Alkalis in Wasser und Alkohol, wonach für die Wasser-Alkoholgemische die Reaktionsfähigkeit nach den Regeln der Mischungsrechnung berechnet wurde.

Infolge der durch Wasser für die Alkaliwirkung hervorgebrachten Änderung des Mediums ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob das Wasser die Alkaliwirkung nach dem Massenwirkungsgesetze beschleunigt oder nicht.

Zum Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Wegscheider für seine freundliche Unterstützung bestens zu danken.

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVI. Abhandlung:

Über Abkömmlinge der Aminoterephthalsäure

von

Paul Cahn-Speyer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Die im folgenden mitgeteilten Versuche, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider in den Jahren 1901 bis 1902 ausgeführt wurden, betreffen größtenteils die Veresterung der Aminoterephthalsäure. Anschließend sind einige Beobachtungen über die Acetaminoterephthalsäure sowie ein Versuch über die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberhemipinat mitgeteilt.

A. Aminoterephthalsäure.

Die Aminoterephthalsäure wurde aus Nitroterephthalsäure, die ich nach der Vorschrift Wegscheider's[1] darstellte, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure nach den Angaben Bittner's[2] gewonnen, und zwar ging dieses mit Portionen von je 10 *g* Nitroterephthalsäure sehr gut, indem ich daraus 8·3 *g* Reduktionsprodukt erhielt (theoretisch: 8·57 *g*). Dieses war völlig frei von

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 622 (1900).

[2] Ibid., *21*, 639 (1900).

unverändert gebliebener Nitrosäure, was ich durch fraktionierte Kristallisation aus einem großen Überschuß heißen Wassers erkannte. Bittner reinigte die Säure durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit essigsaurem Natron; ich stieß hiebei auf Schwierigkeiten, offenbar weil zur glatten Durchführung dieses Reinigungsverfahrens die Einhaltung bestimmter Konzentrationen erforderlich ist. Daher habe ich es vorgezogen, die Säure partienweise aus viel Alkohol umzukristallisieren, in dem sie sehr schwer löslich ist.[1] Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Säure verbrannt; folgendes Resultat kennzeichnete ihre Reinheit.

0·2246*g* Substanz gaben 0·4337*g* CO_2 und 0·0765*g* H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$ ....C 53·03, H 3·90%.

Gefunden ....C 52·67, H 3·81%.

Außer in den erwähnten Lösungsmitteln Wasser und Alkohol ist Aminoterephthalsäure fast unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig, Petroläther, Aceton und Chloroform. Erwähnenswert ist die äußerst intensive violette Fluoreszenz, die überall auftritt, wo sich nur eine Spur Säure gelöst hat, sowohl in Kalilauge als in indifferenten Lösungsmitteln. Dieselbe Fluoreszenz zeigen auch die Ester dieser Säure; für den Neutralester sowie für die freie Säure geben dies bereits Warren de la Rue und Müller[2] an, welche den Methyl- und Äthylester aus den entsprechenden Nitroterephthalsäureestern dargestellt haben. Seither ist der neutrale Methylester noch von Ahrens[3] dargestellt und auch analysiert worden.

a) Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5*g* Säure wurden in 100*cm*³ absoluten Methylalkohols in der Hitze gelöst und unter fortwährendem Erhitzen am Rückflußkühler trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet.

---

[1] Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit siehe J. H. Süss, Monatshefte für Chemie, *26*, 1334 (1905).

[2] Ann. Chem. Pharm., *121*, 92 (1862).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *19*, 1636 (1886).

Es kristallisierte unreiner Neutralester aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig Methylalkohol nachgewaschen wurde. Weitere Mengen davon wurden gewonnen, indem die Lösung zur Hälfte eingedampft und mit viel Wasser versetzt wurde, wobei nach längerem Stehen Kristallisation eintrat, ferner durch Ausäthern des Filtrates. Die ausgeätherte Lösung schied beim Neutralisieren der Salzsäure mit Alkali reichliche Mengen von freier Säure aus.

Ausbeute: 0·45*g* Neutralester, 4·2*g* freie Säure.

Der unreine neutrale Aminoterephthalsäuredimethylester wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt 133 bis 134°. Das Produkt war in Ammoniak unlöslich. Hieraus und aus der Analyse ergab sich, daß Neutralester vorlag.

0·215*g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·4854*g* AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$: 29·66% OCH_3, gefunden: 29·84%.

Der Neutralester ist ein gelblich gefärbtes Pulver, wird aber bei Behandlung mit Tierkohle rein weiß; er kristallisiert beim langsamen Verdunsten aus Benzol in kleinen Nadeln. Er ist in der Kälte leicht löslich in Aceton und Chloroform, in der Wärme in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Äther. Ahrens erhielt den Neutralester aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und durch Reduktion des Nitroterephthalsäuredimethylesters. Er gibt den Schmelzpunkt 126° an, also um 7° tiefer, als ihn mein reines Produkt zeigte.

Zweiter Versuch.

5*g* Säure wurden mit 100*cm*³ Methylalkohol übergossen, zu der Suspension 10*cm*³ eines mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Methylalkohols zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Da die Aufarbeitung dieses Versuches keine Esterbildung erkennen ließ, wurde ein gleiches Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die hiebei entstandene dunkle Lösung blieb nach dem Erkalten und 12 stündigem Stehen unverändert. Nach dieser Zeit wurde sie mit Wasser verdünnt und die gelbe Kristallisation abgesaugt. Diese schmolz zwischen 190 bis 215° zu einer trüben Flüssigkeit unter Gasentwicklung vor und

nach dem Schmelzen. Ähnlich verhielt sich die Substanz, die durch Ausäthern der Lauge gewonnen wurde. Daher wurden beide vereinigt und in wässeriger Suspension mit kaltem verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieben dabei 0·2*g* einer Substanz, die unter 120° schmolz, also jedenfalls unreiner Neutralester war. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag nach dem Trocknen 6 Stunden im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert. Dabei war fast alles in Benzol gegangen, das abdestilliert wurde und einen Rückstand hinterließ, der von 208 bis 211° schmolz. Durch Lösen dieser Substanz in kaltem Methylalkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser erhielt ich den Schmelzpunkt 213°, den ich durch weiteres Umkristallisieren nicht erhöhen konnte. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug bei diesem Versuche 0·5*g*; die fehlende freie Säure wurde durch Konzentrieren der ausgeätherten Lösung gewonnen.

Bei 4stündigem Kochen von 5*g* Säure mit 100 cm^3 Methylalkohol und 10 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols entsteht überwiegend Neutralester, daneben Estersäure, die beide durch Ausäthern gewonnen werden.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 213° ist, wie sich aus dem folgenden ergibt, 2-Aminoterephthal-4-Methylestersäure. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, Methylalkohol und Äther. Ihre elektrische Leitfähigkeit wurde von J. H. Süss[1] bestimmt.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·2308*g* Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·2787*g* AgJ.

Berechnet für $C_9H_9O_4N$: 15·91% OCH_3, gefunden: 15·96%.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 213° ist unzweifelhaft eine Estersäure, was aus der Analyse, der Darstellungsmethode und aus ihrer leichten Verseifbarkeit zu freier Amidoterephthalsäure mittels Kali mit Bestimmtheit hervorgeht. Um auch über die Stellung des veresterten Carboxyls etwas sagen zu können, wurde die Estersäure der Diazotierung unterworfen. $^1/_2$*g* Estersäure wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt,

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1334 (1905).

dann mit 60 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäurelösung versetzt. Nun wurden sehr langsam, unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstabe, 10 cm^3 wässeriger Nitritlösung (0·192 *g* $NaNO_2$ enthaltend) zutropfen gelassen. Der Titer der Nitritlösung war mit Permanganatlösung (gestellt mit Mohr'schem Salz) bestimmt worden. Beim Zufließen des Nitrits trat keine Erwärmung ein, dagegen, allerdings sehr langsam, klare Lösung. Bleibende Blaufärbung eines Jodkaliumstärkepapieres trat erst nach Zugabe eines elften Kubikzentimeters Nitritlösung auf. Nun wurde am Sandbad kurze Zeit aufgekocht und die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert; der Äther hinterließ 0·4 *g* einer von 148 bis 157° schmelzenden stickstofffreien Substanz. Diese gab mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung purpurrote Färbung. Aus verdünntem Methylalkohol ließ sie sich bis zum konstanten Schmelzpunkt 177° umkristallisieren. Sie war also mit der von Bittner[1] erhaltenen *b*-Oxyterephthalmethylestersäure identisch. Sie war in Chloroform löslich und gab beim Verseifen mit Kali freie Oxyterephthalsäure, die im Schwefelsäurebad nicht schmilzt und mit Eisenchlorid dieselbe charakteristische Färbung wie die Estersäure gibt. Daraus folgt, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt 213° als 2-Aminoterephthal-4-Methylestersäure anzusprechen ist, von folgender Struktur:

```
        CCOOH
       /    \
   CH |      | CNH2
      |      |
   CH |      | CH
       \    /
        CCOOCH3
```

b) Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch von 150 cm^3 Methylalkohol und 150 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure wurden 10 *g* Säure eingetragen und zwei Tage stehen gelassen. Hiebei trat anscheinend Sulfatbildung, aber keine nachweisbare Veresterung ein. Daher wurde der Versuch modifiziert.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 649 bis 652 (1900).

In ein noch warmes Gemisch von $100 cm^3$ Methylalkohol und $100 cm^3$ Schwefelsäure wurden 10 *g* Säure partienwiese eingetragen und dabei sofort ein Farbenumschlag von Gelb in Weiß, also wahrscheinlich die Bildung des Sulfats der Säure, beobachtet, welche Reaktion bei dem früheren Versuch in der Kälte erst nach 48 Stunden eintrat. Nun wurde 6 Stunden am Wasserbad erhitzt und die dunkle Lösung nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde der Ammoniakbehandlung unterworfen, wobei aus der Lösung 0·2*g* ziemlich reiner 2-Aminoterephthal-4-Estersäure gewonnen wurden. Der Rückstand, bestehend aus schmutziggelben Blättchen, wog 0·5*g* und schmolz von 120 bis 125°, war also unreiner Neutralester. Nach dem Ausäthern wurde die Lösung so lange mit Kalilauge versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, d. i. die Lösung nur noch schwach sauer reagierte. Der Niederschlag, bestehend aus einer bräunlichgelben und einer weißen Schichte (Kaliumsulfat) wurde abgesaugt und zur Befreiung von K_2SO_4 so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat mit Chlorbaryum in saurer Lösung keine Fällung gab. Der gewaschene Filterrückstand ergab nach der Ammoniakbehandlung 1·6*g* reine freie Säure und 6·5*g* unreinen Neutralester, der durch Umkristallisieren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 133 bis 134° gebracht wurde. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr gewonnen werden. Dies ist die bequemste Methode zur Darstellung des Neutralesters.

Ausbeute: 7·0*g* Neutralester, 0·2*g* 4-Estersäure, 1·6*g* freie Säure.

c) Veresterung mit Methylalkohol allein.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß im offenen Gefäß keine merkliche Einwirkung von Alkohol auf Säure stattfindet, wurden 5*g* Säure mit $50 cm^3$ Methylalkohol $11^1/_2$ Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Es war keine Einwirkung nachweisbar. Nach weiterem $14^1/_2$ stündigen Erhitzen wurde der Inhalt des Rohres unter Nachspülen mit Methylalkohol auf ein Filter gegossen. Die Lösung enthielt nach dem Abdestillieren des Methylalkohols 0·5*g* einer Substanz, die bei 180° unter

Zersetzung weich wurde, aber bei 275° noch nicht klar geschmolzen war. Nach dem Resultate einer Titration bestand dieselbe aus Estersäure und freier Säure. Der Rückstand war ebenfalls ein Gemisch dieser beiden. Beide Fraktionen wurden vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Aus der benzolischen Lösung kristallisierte die Estersäure in gelben Flocken aus. Sie zeigte den Schmelzpunkt 213°. Die Identität mit der bisher erhaltenen Estersäure wurde durch einen Mischungsschmelzpunkt festgestellt.

Ausbeute: Reine Estersäure 1*g*, freie Säure 3·8*g*; Neutralester wurde nicht beobachtet.

d) **Behandlung des neutralen Silbersalzes mit Jodmethyl.**

Ahrens (siehe oben) hat diese Reaktion durchgeführt und dabei den Dimethylester erhalten. Da er nichts Näheres darüber angibt, habe ich die Reaktion sowohl in der Kälte als in der Wärme untersucht.

Die Darstellung des Silbersalzes war folgende: 10*g* Säure wurden in überschüssiger Ammoniaklösung gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Das rötliche Ammonsalz wurde in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Silbernitrat gefällt, das sofort ausfallende weiße Silbersalz rasch abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Dann wurde es im Dunklen ins Vakuum gestellt und schließlich bei 100° getrocknet. Es zersetzt sich in feuchtem Zustand sehr rasch, nach dem Trocknen läßt es sich in pulverisiertem Zustand sogar am Licht einige Zeit gut aufbewahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0·444*g* Silbersalz gaben bei vorsichtigem Glühen in einem weiten Porzellantiegel 0·2355*g* Ag.

Berechnet für $C_8H_5O_4NAg_2$: 54·7% Ag, gefunden: 53·04%.

1. Versuch in der Wärme.

11*g* trockenes Silbersalz (zirka 5*g* Säure entsprechend) wurden in 20*g* Jodmethyl (d. i. mehr als das Doppelte der berechneten Menge) eingetragen und dann 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl

durch Durchblasen von Luft entfernt und der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein rötliches Öl, das im Vakuum fest wurde. Dieses wurde mit Ammoniak behandelt, wobei 4*g* Neutralester vom Schmelzpunkt 120 bis 125° ungelöst blieben. Aus der Lösung wurde durch Ansäuern 1*g* Estersäure (Schmelzpunkt 199 bis 203°) gefällt. Beide Produkte konnten durch Reinigung leicht auf den Schmelzpunkt 133 bis 134°, respektive 213° gebracht werden.

2. Versuche in der Kälte.

Bei Zimmertemperatur reagiert das Silbersalz außerordentlich träge mit Jodmethyl.

In 30*g* Jodmethyl wurden unter Wasserkühlung 17*g* Silbersalz (7·79*g* Säure entsprechend) eingetragen und 24 Stunden stehen gelassen. Da das Jodmethyl nach dieser Zeit verdunstet war, wurde frisches zugegeben und weitere 48 Stunden stehen gelassen. Nach Entfernung des Überschusses von Jodmethyl wurde das Reaktionsprodukt 5 Stunden mit wenig Methylalkohol ausgekocht. Dabei wurden 0·3*g* einer Estersäure vom Schmelzpunkt 200 bis 207° erhalten, den ich durch Umkristallisieren aus Benzol auf 213° erhöhen konnte; die Identität dieser Estersäure mit der früher (mit HCl) erhaltenen bewies ich dadurch, daß ein Gemisch von gleichen Teilen beider Estersäuren ebenfalls bei 213° schmolz. Der Silberrückstand wurde in wässeriger Suspension mit Ammoniak verrieben, wobei der größte Teil in Lösung ging. Aus dieser wurde mit Salzsäure ein Gemisch von Aminoterephthalsäure und Chlorsilber gefällt, aus dem beim Auskochen mit Methylalkohol 7*g* Aminoterephthalsäure in Lösung gingen. Das Silbersalz der Säure war also zum größten Teil nicht in Reaktion getreten. Der kleine ungelöste Teil war gelb und erwies sich als Jodsilber. Mit Ausnahme von 0·3*g* Estersäure war also bei diesem Versuche keine Veresterung eingetreten.

Die Bildung der Estersäure gehört in die Reihe der von Wegscheider[1] besprochenen abnormen Reaktionen bei der

[1] Monatshefte für Chemie, *28*, 79 (1907).

Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze. Sie bleibt aus, wenn entweder Wasserspuren sorgfältig ausgeschlossen oder die Anwendung des Methylalkohols bei der Aufarbeitung vermieden wird, wie folgende Versuche zeigen.

Um Wasser möglichst auszuschließen, wurde der Versuch unter Anwendung von mit Chlorcalcium getrocknetem, genau bei 43° übergehendem Jodmethyl in einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben wiederholt. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Jodmethyl durch einen mit Schwefelsäure getrockneten Luftstrom entfernt. Die Aufarbeitung geschah wie früher. Hier konnte Estersäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, sondern das Silbersalz wurde nicht merklich angegriffen.

Auch ohne sorgfältigen Wasserausschluß konnte die Bildung von Estersäure vermieden werden. Als das Silbersalz, nachdem es einige Tage mit Jodmethyl im verschlossenen Kolben gestanden und dann vom Jodmethyl befreit war, nicht mit Methylalkohol, sondern mit Benzol ausgekocht wurde, ging keine Estersäure in Lösung, obwohl sie in Benzol genügend löslich ist. Die Bildung des Silbersalzes der Estersäure ist allerdings dadurch nicht ausgeschlossen.

Wahrscheinlich entsteht bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz infolge der Gegenwart von Wasserspuren etwas freie Aminoterephthalsäure, die dann beim Auskochen mit Methylalkohol bei Gegenwart von etwas Jodmethyl die Estersäure gibt.

Eine Verseifung von zuerst gebildetem Neutralester ist sehr unwahrscheinlich, weil dieser überhaupt bei der Reaktion nicht nachgewiesen werden konnte und jedenfalls unter den Versuchsbedingungen nur sehr langsam verseift würde. Die Einwirkung von Jodmethyl auf intermediär gebildetes saures Silbersalz ist nicht anzunehmen, weil das saure Kalisalz Methylierung am Stickstoff gibt und folgender Versuch ein analoges Verhalten des sauren Silbersalzes wahrscheinlich macht.

3 *g* Aminoterephthalsäure wurden in so viel Methylalkohol gelöst, daß in der Kälte nichts auskristallisierte, ein kleiner Überschuß von Jodmethyl zugegeben, die zur Bildung des

sauren Salzes nötige Menge Silberoxyd (dargestellt durch Fällen der berechneten Menge Silbernitrat mit Ätzkali) eingetragen und 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde vom gelblichen Silbersalz abfiltriert, die Lösung bis zu einem Drittel ihres Volums im Vakuum abdestilliert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherauszug bestand aus 0·5 *g* Methylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 265°, welche auch aus dem sauren Kalisalz entsteht, wie im folgenden beschrieben wird. Durch Neutralisieren der ausgeätherten Lösung fiel der größte Teil der verwendeten Substanz in Form von unveränderter Aminoterephthalsäure aus.

e) Behandlung des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Da ich das saure Kalisalz in fester Form aus wässeriger Lösung nicht erhalten konnte, was dadurch zu erklären ist, daß das neutrale Kalisalz und die freie Säure schwerer löslich sind als das saure Kalisalz, wurden 5 *g* Säure in heißem Methylalkohol gelöst und zu der Lösung die zur Bildung des sauren Salzes notwendige Menge Kali (in 5 cm^3 Wasser gelöst) zugegeben.[1] Dann wurde nach Zugabe von 8 *g* Jodmethyl $19^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde aus der Lösung mit sehr viel Wasser ein Körper gefällt, der zwischen 191 bis 250° unter Zersetzung schmolz.

Er war in Benzol nahezu vollkommen unlöslich, dagegen wie die Estersäure vom Schmelzpunkt 213° leicht löslich in kaltem Methylalkohol. Durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser und fünfmaliges Wiederholen dieses Vorganges wurde daraus eine Substanz vom Schmelzpunkt 265° (unkorr.)[2] unter Zersetzung erhalten.

Dieser Körper war Methylaminoterephthalsäure. Folgendes war das Resultat einer Bestimmung von Methyl am Stickstoff nach Herzig und Meyer:

0·2014 *g* Substanz gaben bei 200 bis 230° 0·2405 *g* AgJ.

Berechnet für $C_9H_9O_4N$: 7·7% CH_3, gefunden 7·6%.

---

[1] Bei Anwendung von alkoholischer Lauge schied sich ein Niederschlag aus.

[2] Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt, wie Herr Faltis seither gefunden hat, etwas höher. Wegscheider.

Daß tatsächlich eine stickstoffmethylierte Substanz vorliegt, geht aus der Unverseifbarkeit zu freier Säure sowie aus dem Mißlingen des Versuches hervor, sie durch Diazotieren und Verkochen in die Oxyterephthalestersäure vom Schmelzpunkt 206 bis 208°[1] überzuführen.

Auch bei Einwirkung von überschüssigem Kali bildet sich Methylaminoterephthalsäure. 2 *g* Aminoterephthalsäure wurden in Kalilauge (4 Mol KHO auf 1 Mol Säure) gelöst, mit Jodmethyl im Überschuß versetzt und 4 Stunden gekocht. Das durch Ausäthern gewonnene Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol unscharf unter Zersetzung bei 277 bis 279° und gab bei der N-Methylbestimmung ungefähr die der Methylaminoterephthalsäure entsprechenden Zahlen.[2] Durch mehrstündiges Ausziehen mit kaltem Äther konnte daraus Methylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 265° gewonnen werden.

f) Halbverseifung des Neutralesters.

1. Mit Kali.

5 *g* Neutralester wurden in heißer methylalkoholischer Lösung mit 7·3 cm^3 einer wässerigen Kalilösung (0·1835 *g* KOH im Kubikzentimeter) versetzt und die Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus gekocht, dann in der Schale zur Trockene abgedampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Dabei blieben gegen $2^1/_2$ *g* Neutralester ungelöst, aus der Lösung wurden durch Salzsäure ungefähr $2^1/_4$ *g* freie Säure gefällt.

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 649 bis 652 (1900).

[2] Von diesem Präparat hat Herr J. H. Süss eine Leitfähigkeitsbestimmung gemacht (Monatshefte für Chemie, *26*, 1335 [1905]). Seither hat aber Herr Faltis gefunden, daß unter diesen Umständen auch Dimethylaminoterephthalsäure entsteht. Das Cahn-Speyer'sche Präparat war ein Gemisch von Methylaminoterephthalsäure mit Aminoterephthalsäure und Dimethylaminoterephthalsäure. Die Affinitätskonstante der reinen Methylaminoterephthalsäure ist nach einer Messung von Herrn N. L. Müller etwas kleiner als die von Süss an dem unreinen Präparat gefundene Zahl. Wegscheider.

Darauf nahm ich einen analogen Versuch mit methylalkoholischer Lauge vor, wobei nur 1 Stunde gekocht wurde, ohne den Eintritt der neutralen Reaktion abzuwarten. Die Aufarbeitung war dieselbe wie früher. 2 *g* Neutralester blieben im Rückstand, während durch Ansäuern der Lösung 2 *g* einer Estersäure vom Schmelzpunkt 198 bis 202° gefällt wurden. Diese wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und schmolz nach der Reinigung bei 213°. Nach dem Resultat eines Mischungschmelzpunktes war sie mit der 2-Aminoterephthal-4-Estersäure identisch.

2. Mit Chlorwasserstoff.

Trockenes Salzsäuregas wurde 10 Stunden lang in die siedende methylalkoholische Lösung von 5 *g* Neutralester eingeleitet. Hierauf wurde der Alkohol teilweise abdestilliert, Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdunsten einen 4·8 *g* wiegenden Rückstand, der mit Ammoniak verrieben wurde. Hiebei ging $^1/_2$ *g* annähernd reiner 2-Aminoterephthal-4-Estersäure in Lösung, während 4 *g* unverseifter Neutralester ungelöst blieben.

B. Acetaminoterephthalsäure.

5 *g* staubtrockene Aminoterephthalsäure wurden mit 12 *g* Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten tritt ein Farbenumschlag von Gelb in Weiß ein, ohne daß sich die Substanz löst.[1] Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen und der fast rein weiße Niederschlag abgesaugt. Er wurde bei 100° getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, bis der in der Mutterlauge bleibende Anteil sich bei der Schmelzpunktsbestimmung ähnlich verhielt wie die auskristallisierte Säure. Die so gereinigte Säure zersetzt sich unter Verkohlung bei ungefähr 355°.[2] Die Ausbeute ist

---

[1] Energischere Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetaminoterephthalsäure ist kürzlich von Bogert, Wiggin und Sinclair (Journ. Am. chem. soc., *29*, 86 [1907]) untersucht worden.

[2] Bogert, Wiggin und Sinclair (a. a. O.) haben die Säure aus dem entsprechenden Acetxylid dargestellt und finden Dunkelwerden bei 256°, Zersetzung über 300°.

fast quantitativ. Die Analysen stimmten auf Acetaminoterephthalsäure.

I. 0·2207 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0754 *g* H_2O und 0·4321 *g* CO_2.

II. 0·3988 *g* Substanz wurden zur Acetylbestimmung nach Wenzel verwendet. Vorgelegt wurden 20·0 *cm*³ $^1/_{10}$ normale Kalilauge. Das Zurücktitrieren verbrauchte 2·9 *cm*³ H_2SO_4 (22·1 *cm*³ H_2SO_4 neutralisierten 21·4 *cm*³ KHO).

Berechnet für $C_8H_7O_4N$...3·90 % H, 53·02 % C, 0 % CH_3CO.
Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$...4·06 % H, 53·79 % C, 19·3 % CH_3CO.
Gefunden...............3·79 % H, 53·38 % C, 18·6 % CH_3CO.

Sie unterscheidet sich von der nicht acetylierten Säure durch das Fehlen der Fluoreszenz. Ferner ist sie in den bei der Aminoterephthalsäure angegebenen Lösungsmitteln (Wasser ausgenommen) bedeutend schwerer löslich als diese. Aus Wasser scheidet sie sich in Form von samtweichen, verfilzten, schwach gelblichen Nädelchen aus. Ihre Leitfähigkeit wurde von Süss bestimmt.[1]

Eine von Kunckell und Hecker[2] erhaltene Dicarbonsäure $C_{10}H_9O_5N$ ist wahrscheinlich von der Acetaminoterephthalsäure verschieden, da sich die Kunckell-Hecker'sche Säure aus Äther umkristallisieren ließ.

Die Entacetylierung der Acetaminoterephthalsäure wurde in folgender Weise durchgeführt.[3] 20 *g* Acetaminoterephthalsäure wurden mit verdünnter Schwefelsäure (3 Volumen H_2SO_4, 2 Volumen H_2O) zum Sieden erhitzt. Es trat bald Essigsäuregeruch und Lösung ein. Nach 3 Viertelstunden wurde stark mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat nahezu neutralisiert. Der ausfallende gelbe Niederschlag (15 *g*) erwies sich als acetylfrei.

0·3543 *g* Substanz wurden unter Vorlage von 25 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge der Acetylbestimmung nach Wenzel unterworfen. Beim Zurücktitrieren wurden 24·95 *cm*³ $^1/_{10}$ normaler Kalilauge gefunden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1335 (1905). Der Zersetzungspunkt ist dort irrtümlich als Schmelzpunkt bezeichnet.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *33*, 2650 (1900).

[3] Seither wurde die Entacetylierung in wenig abweichender Weise auch von Bogert, Wiggin und Sinclair (a. a. O.) durchgeführt.

Silbersalz. Acetaminoterephthalsäure wurde in Ammoniak gelöst, zur Trockene verdampft, in heißem Wasser aufgenommen, von einer geringen Menge ungelöster Substanz abfiltriert und mit Silbernitrat gefällt. Der weiße käsige Niederschlag färbt sich beim Trocknen violett.

0·306 *g* bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0·1456 *g* Ag.

Gefunden: 47·6 % Ag, berechnet für $C_{10}H_7O_5NAg_2$: 49·4 %.

Durch Fällen der Lösung des sauren Kalisalzes mit Silbernitrat entsteht ebenfalls das neutrale Silbersalz.

0·2655 *g* Silbersalz gaben 0·1275 *g* Ag.

Berechnet: 49·4 %, gefunden: 48·0 % Ag.

Saures Kalisalz. Das feste Salz konnte nicht durch Auflösen von 1 Mol Säure in 2 Mol Kalilauge, Zugabe eines zweiten Mol Säure und Einengen erhalten werden. Wohl aber wurde es erhalten, als 5 *g* Acetaminoterephthalsäure in Methylalkohol gelöst und mit der für das saure Salz erforderlichen Menge methylalkoholischer Kalilauge versetzt wurden. Beim Einengen der Lösung fällt das saure Kalisalz in weißen Schuppen aus. Es enthält lufttrocken eine Molekel Kristallwasser.

0·3255 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0174 *g* H_2O, bei 130 bis 140° 0 0046 *g*, zusammen 0·0220 *g* H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_5NK+H_2O$: 6·45 %, gefunden: 6·76 %.

0·3035 *g* getrocknete Substanz gaben 0·0995 *g* K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_8O_5NK$: 14·98 % K, gefunden: 14·72 %.

Ester der Acetaminoterephthalsäure können durch Acetylieren der entsprechenden Aminoterephthalsäureester erhalten werden. Der neutrale Methylester der Acetaminoterephthalsäure schmilzt bei 167°, die 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure bei 163°.[1]

---

[1] Die Leitfähigkeit dieses Präparates wurde von Süss bestimmt (Monatshefte für Chemie, *26*, 1336 [1905]). Der Schmelzpunkt 163° konnte von Herrn Faltis nicht wieder erhalten werden. Herr Faltis fand 208°. Auch das Cahn-Speyer'sche Präparat zeigte nach jahrelangem Liegen den Schmelzpunkt 196 bis 199°. Herr Cahn-Speyer hat daher vielleicht eine polymorphe Form in Händen gehabt.

Wegscheider.

Methylacetylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 255° (unter Zersetzung) wurde durch Acetylieren der Methylaminoterephthalsäure erhalten.[1]

C. Einwirkung von Jodmethyl auf hemipinsaures Silber.

Die Bildung von Estersäure bei der Einwirkung von Jodmethyl auf aminoterephthalsaures Silber veranlaßte zur Untersuchung der gleichen Reaktion bei dem viel reaktionsfähigeren hemipinsauren Silber. Das aus 5 *g* Hemipinsäure bereitete Silbersalz wurde 2 Tage in der Kälte mit Jodmethyl stehen gelassen, das Jodmethyl verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Der Benzolrückstand wurde in Vakuum fest. Beim Behandeln mit kaltem, verdünntem Ammoniak blieben 5·2 *g* Neutralester[2] (Schmelzpunkt ungereinigt 48 bis 55°) ungelöst. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Essigsäure 0·1 *g* einer bei 115 bis 118° schmelzenden Substanz gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol zeigte sie den Schmelzpunkt 121° und die Eisenreaktion der Hemipin-*a*-Methylestersäure.[3]

Letztere verdankt ihre Entstehung wohl der intermediären Bildung von saurem Silbersalz.[4] Denn bei der Einwirkung von Jodmethyl auf letzteres ist die Bildung von *a*-Estersäure zu erwarten[5] und andere Reaktionen, welche *a*-Estersäure liefern könnten (Verseifung des Neutralesters, Veresterung des Anhydrids), können unter den obigen Versuchsbedingungen wohl nicht eingetreten sein.

---

[1] Leitfähigkeitsbestimmung bei Süss, Monatshefte für Chemie, *26*, 1336 (1905). Die Identität des Präparates bedarf übrigens erneuter Prüfung. Die Untersuchung der Veresterung der Aminoterephthalsäure und ihrer am Stickstoff substituierten Abkömmlinge wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Wegscheider.

[2] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 90 (1895).

[3] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *3*, 362 (1882); *16*, 93 (1895).

[4] Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *28*, 82 (1907), Nr. 8.

[5] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 133 bis 135 (1895).



Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVII. Abhandlung:

Über Aminoterephtalestersäuren

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Cahn-Speyer[1] hat bei der Veresterung der Aminoterephtalsäure nur eine der beiden möglichen Methylestersäuren, und zwar die 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure erhalten. Sie entstand bei der Einwirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von Chlorwasserstoff auf die freie Säure, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz und bei der Halbverseifung des Neutralesters durch Kali oder methylalkoholischen Chlorwasserstoff. Es liegt also abermals ein Fall vor, wo eine asymmetrische Dicarbonsäure bei der Veresterung der Säure mit Alkohol und bei der Halbverseifung des Neutralesters eine und dieselbe Estersäure gibt, wie dies bereits in mehreren anderen Fällen[2] gefunden worden

---

[1] Siehe dessen ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit über Abkömmlinge der Aminoterephtalsäure.

[2] Siehe die von Wegscheider und Piesen (Monatshefte für Chemie, *23*, 395 [1902]) zusammengestellten Fälle, ferner die Beobachtungen von Wegscheider und Glogau (Monatshefte für Chemie, *24*, 916 [1903]) an der Phtalonsäure.

war. Infolgedessen konnte aus der Aminoterephtalsäure ebenso wie aus der 4-Nitro- und der 4-Oxyphtalsäure sowie der Phtalonsäure nur eine der beiden möglichen Estersäuren erhalten werden. Diese Erscheinung ist nicht die Folge einer etwaigen Unbeständigkeit der zweiten Estersäure, wie durch die Darstellung der zweiten Estersäure der 4-Nitro- und 4-Oxyphtalsäure auf anderen Wegen[1] gezeigt werden konnte.

Auch die zweite Estersäure der Aminoterephtalsäure läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, ohne Schwierigkeit gewinnen und ist ein beständiger Körper. Als Ausgangspunkt für die Darstellung beider Aminoterephtalmethylestersäuren boten sich die von mir[2] dargestellten beiden Nitroterephtalestersäuren dar.

I. Reduktion der Nitroterephtal-*b*-methylestersäure.

Da die bei 133·5 bis 135° schmelzende Nitroterephtal-*b*-methylestersäure nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit unzweifelhaft die 2-Nitrophtal-4-methylestersäure ist, mußte sie bei der Reduktion die Cahn-Speyer'sche Aminoterephtalestersäure liefern, der sowohl wegen ihrer Bildung aus der Säure bei der Veresterung mit Methylalkohol als auch wegen ihrer Überführbarkeit in die Oxyterephtal-*b*-methylestersäure die Formel der 2-Amino-4-estersäure zukommt Diese Erwartung hat sich auch erfüllt.

2 *g* Nitroterephtal-*b*-methylestersäure wurden mit 3·4 *g* Zinnspänen und $6^1/_3$ cm^3 konzentrierter Salzsäure zusammengebracht. Dabei trat gelinde Erwärmung ein. Nach einer halben Stunde wurde am Wasserbad erwärmt. Dabei ging die organische Substanz rasch unter lebhafter Reaktion und Gelbfärbung in Lösung. Dann wurde noch einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Um Verseifung der Estersäure möglichst zu vermeiden, wurde nicht in üblicher Weise entzinnt, sondern die

[1] Wegscheider und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 805 (1903); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie, *26*, 1044 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 405 (1902).

Lösung mit Natriumacetat gefällt und das Filtrat ausgeäthert. Die stark zinnhaltige Fällung und der Ätherrückstand wurden vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Die ersten aus der benzolischen Lösung erhaltenen Fraktionen (0·16*g*) waren aschefreie und fast reine (Schmelzpunkt 212°) Aminoterephtalestersäure; die folgenden schmolzen tiefer. Da der größere Teil der organischen Substanz noch im ungelöst Gebliebenen steckte, wurde dieses wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Der erste Auszug lieferte aschehaltige Estersäure vom Schmelzpunkt 209°, die mit einer ähnlichen aus Benzol erhaltenen Fraktion vereinigt wurde; der zweite Auszug gab einen bei 227 bis 230° schmelzenden Rückstand und enthielt neben Estersäure auch freie Aminosäure; der dritte war geringfügig.

Die aschehaltigen Estersäurefraktionen und der freie Säure enthaltende Anteil wurden gesondert in sehr verdünnte Sodalösung eingetragen und, da nur langsam Lösung eintrat, etwas Kalilauge zugefügt. Das hiebei ungelöst Bleibende war überwiegend anorganisch und wurde weggeworfen. Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure gefällt; das Ausäthern der Mutterlaugen gab nur geringe Mengen unreiner Substanz. Die Salzsäurefällungen wurden zweimal mit Benzol ausgekocht. Das ungelöst Bleibende schmolz noch nicht bei 250° und war etwas aschehaltig; es wurde nicht weiter untersucht, war aber wahrscheinlich in der Hauptsache freie Aminoterephtalsäure. Die benzolische Lösung gab beim Einengen zuerst Kristallisationen von reiner Estersäure, schließlich eine kleine Menge tiefer schmelzender Fraktionen.

Im ganzen wurden 0·89*g* reine Estersäure, 0·10*g* niedriger schmelzende Fraktionen und etwa 0·3*g* freie Aminoterephtalsäure erhalten. Bei einer Wiederholung dieser Reduktion würde die Aufarbeitung wohl zweckmäßiger entsprechend dem bei der Reduktion der Nitroterephtal-*a*-methylestersäure eingeschlagenen Verfahren vorzunehmen sein.

Die erhaltene Estersäure war mit der von Cahn-Speyer erhaltenen identisch; denn sie gab mit ihr keine Schmelzpunkterniedrigung. Im reinsten Zustand schmilzt die so erhaltene 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure bei 216 bis 217° (korr.).

II. Reduktion der Nitroterephtal-*a*-methylestersäure.

2·67 *g* nicht ganz reiner *a*-Methylestersäure (Schmelzpunkt ungefähr 170° statt 174 bis 175°) wurden mit 4·5 *g* Zinnspänen und $8^1/_2$ *cm*³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Bei Zimmertemperatur wurde innerhalb anderthalb Stunden keine Einwirkung sichtbar. Daher wurde am Wasserbad angewärmt. Plötzlich geht die organische Substanz unter lebhafter Reaktion in Lösung. Der Kolben wurde sofort vom Wasserbad genommen und geschüttelt. Beim Erkalten erstarrt das ganze zu einem Kristallbrei. Dieser wurde mit Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert,[1] dann gelbes Schwefelammonium zugefügt, bis fast völlige Lösung eingetreten war. Dann wurde von unangegriffenem Zinn und wenig Zinnsulfür abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages gab das Filtrat an Äther nur geringe Mengen einer sehr unreinen Substanz ab.

Der aus der organischen Substanz, Zinnsulfid und Schwefel bestehende Niederschlag wurde zuerst auf Fließpapier, dann im Vakuum trocknen gelassen und dann in noch etwas feuchtem Zustand kalt mit Methylalkohol ausgezogen, dann siebenmal mit Methylalkohol ausgekocht. Der kalt bereitete und die ersten zwei heiß bereiteten Auszüge enthielten (neben etwas Schwefel und wenig durch das Filter gegangenem Zinnsulfid) fast reine Estersäure, die folgenden Gemische von Estersäure mit freier Aminoterephtalsäure. Diese unreineren Fraktionen wurden zuerst mit Benzol ausgekocht, wobei freie Säure ungelöst blieb, während Estersäure in Lösung ging.

Die Estersäurefraktionen wurden dann aus Benzol (worin die Estersäure recht schwer löslich ist) und aus Methylalkohol wiederholt umkristallisiert. Das Zinnsulfid blieb beim Auflösen ungelöst. Der beigemischte Schwefel haftet ziemlich hartnäckig an; er bleibt beim Umkristallisieren aus Methylalkohol vorwiegend bei den ersten Fraktionen, aus Benzol bei den letzten.

Im ganzen wurden 1·94 *g* Estersäure und 0·19 *g* unreine Aminoterephtalsäure erhalten.

---

[1] Es dürfte zweckmäßig sein, diese Operation unter Kühlung zu machen.

Die Estersäure bildet ein blaßgelbes Kristallpulver, welches bei 216 bis 217° (korr.) schmilzt, und zwar ohne Dunkelfärbung, wenn sie ganz rein ist. Beim Schmelzen scheint geringe Zersetzung einzutreten, da die zugeschmolzenen Kapillarröhrchen nach der Schmelzpunktsbestimmung und dem Erkalten immer etwas Druck zeigten; sichtbare Gasentwicklung tritt jedoch beim Schmelzen nicht ein. In Lösung zeigt diese Estersäure dieselbe violblaue Fluoreszenz wie die aus der Nitroterephtal-*b*-estersäure erhaltene und wie die freie Aminosäure.

Die Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust und gibt bei der (von Herrn N. L. Müller durchgeführten) Methoxylbestimmung Zahlen, welche auf Aminoterephtalmethylestersäure stimmen.

0·1897 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2320 *g* AgJ.
OCH_3 gefunden 16·15%, berechnet für $C_8H_6O_3N(OCH_3)$ 15·91%.

Trotzdem der Schmelzpunkt dieser Estersäure mit dem der 2-Aminoterephtal-4-estersäure genau übereinstimmt, ist sie doch davon verschieden. Dies ergibt sich daraus, daß ein Gemisch ungefähr gleicher Teile der beiden Aminoterephtalestersäuren aus den beiden Nitroterephtalestersäuren bei 192 bis 199° schmilzt.[1] Auch gibt die neue Estersäure, nach später zu veröffentlichenden Messungen von N. L. Müller, eine fast dreimal so große Affinitätskonstante als die von J. H. Süss[2] gemessene Estersäure, die bei der Veresterung der Aminoterephtalsäure entsteht.

Vermöge ihrer Entstehung aus Nitroterephtal-*a*-methylestersäure und ihrer Verschiedenheit von der durch Veresterung

---

[1] In dem bekannten Handbuch von H. Meyer »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.« (Berlin, Springer, 1903) wird die Methode, die Identität von Substanzen durch Mischschmelzpunkte zu prüfen, als von F. Blau herrührend bezeichnet. Demgegenüber sei hervorgehoben, daß ich diese Methode bereits einige Jahre vor Blau angewendet habe (Monatshefte für Chemie, *16*, 111, 124 [1895]). **Zusatz bei der Korrektur:** Aus einer seither erschienenen Arbeit von Anschütz (Lieb. Ann., *353*, 152 [1907]) ersehe ich übrigens, daß sie von Kipping und Pope wahrscheinlich ungefähr gleichzeitig mit mir benutzt und jedenfalls früher (1893) mitgeteilt wurde.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1334 (1905).

der Aminoterephtalsäure erhaltenen kommt der neuen Estersäure die Konstitution der 2-Aminoterephtal-1-methylestersäure zu; hiemit steht auch im Einklang, daß sie die größere Affinitätskonstante hat. Unter Anwendung der von mir[1] benutzten Benennungsweise ist die aus der Nitroterephtal-*a*-estersäure entstehende Aminoestersäure (da sich die Reihenfolge der Affinitätskonstanten beim Übergang von der Nitro- zur Aminogruppe umkehrt) als Aminoterephtal-*b*-methylestersäure, die bei der Veresterung der Aminoterephtalsäure erhaltene als Aminoterephtal-*a*-Estersäure zu bezeichnen.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, 4330 (1902).

Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwach gefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse

von

F. Emich und **J. Donau.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1907.)

I. Allgemeiner Teil

von

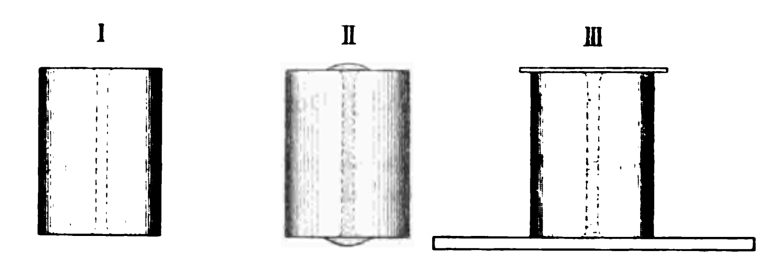
F. Emich.

In einigen kleineren Arbeiten[1] ist gezeigt worden, wie gewisse Färbungs- und Fällungsreaktionen der mikrochemischen Analyse dienstbar gemacht werden können, wenn man den Stoff, welcher die Erkennung vermittelt, in passender Weise auf einer Gespinstfaser fixiert. Hiebei können natürlich nur solche Stoffe in Betracht kommen, die unlöslich sind, wie z. B. die edlen Metalle oder solche, welche sich auf Faserstoffe niederschlagen, wie Lackmus u. dgl. Dagegen sind analytische Reaktionen von einer derartigen Verfeinerung ausgeschlossen, wenn sie zu gefärbten Lösungen führen, die sich weder mittels einer Faser fällen noch auf anderem Wege, z. B. durch Eindampfen konzentrieren lassen. Um in derartigen Fällen, wie etwa bei der schönen Diphenylaminreaktion der Salpetersäure,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 670; *23*, 76; *25*, 545. — Annal. d. Chemie, *351*, 426 (Lieben-Festschrift 651).

die Empfindlichkeit weiter zu treiben, schien es angebracht, nach einem einfachen Verfahren zu suchen, bei welchem möglichst kleine Mengen einer Flüssigkeit durch Anwendung dickerer Schichten in Bezug auf die Farbe beurteilt werden können. Dies gelingt leicht, wenn man sich eines dickwandigen Kapillarröhrchens von beistehend skizzierter Form (I, Figur) bedient, bei welchem der von A. Lode[1] angewandte Grundsatz der »axialen Durchleuchtung« verwertet wird.



Es soll die »koloriskopische Kapillare« genannt werden. Sie wird gefüllt, indem man den zu prüfenden Tropfen (z. B. aus einer Öse) in das lotrecht gehaltene Röhrchen fließen läßt, bis er am unteren Ende austritt (II). Hierauf bringt man die Kapillare auf den Objektträger und verschließt sie mit dem Deckglas (III). Sollte sich hiebei am oberen Ende des Röhrchens eine Blase zeigen, so kann sie nach dem Abheben des Deckglases mittels eines dünnen Platindrahtes entfernt werden. Wichtig ist auch, daß die Lösung keine trübenden Teilchen enthält. Stehen nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die beiden Endflächen der Kapillare ganz schwach einzufetten.

Die Färbung wird selbstverständlich im durchfallenden Licht, etwa unter der Brücke'schen Lupe (Vergrößerung 5- bis 10fach) beurteilt, die im Präparierstativ eingeklemmt ist. Natürlich kann auch ein schwach vergrößerndes Mikroskop verwendet werden. Man hat darauf zu achten, daß das Strahlenbündel, welches dem Auge die Färbung vermittelt, die Flüssigkeit möglichst der Länge nach passiert habe.

---

[1] Ein Apparat zur Messung des Hämoglobingehaltes u. s. w., Ch. C. 1906, II, 1580.

Nach dem Auswaschen wird die Kapillare mittels der Pumpe trocken gesaugt, was wenige Augenblicke in Anspruch nimmt.

Die koloriskopische Kapillare wird von Karl Zeiss in Jena aus einem möglichst farblosen und chemisch widerstandsfähigen Glase hergestellt.

In der Regel wurden Kapillaren von 0·2 *mm* oder 0·5 *mm* innerem Durchmesser und 2 oder 3 *cm* Länge benützt, engere zu nehmen, empfiehlt sich kaum. Auch ist aus den unten angeführten Versuchen zu ersehen, daß man schon mittels der angegebenen Dimensionen leicht die Empfindlichkeitsgrenzen erreichen kann, welche im allgemeinen der mikrochemischen Analyse eigen sind.

Wir brauchen kaum hinzuzufügen, daß das Verfahren in optischer Beziehung unvollkommen ist. Aber es gestattet, ohne besondere Übung vorauszusetzen, eine nennenswerte Verfeinerung einiger Färbungsreaktionen mittels sehr einfacher Hilfsmittel, die im chemischen Laboratorium entweder vorhanden sind oder leicht beschafft werden können. Aus dem angegebenen Grunde haben wir auch vom Gebrauch des Spektralokulars Abstand genommen, das z. B. bei der Prüfung auf seltene Erden gewiß gute Dienste leisten könnte.

Durch die vorliegende Notiz soll zunächst die Brauchbarkeit der Methode für mikrochemische Zwecke dargetan werden. Hiefür dürfte die Besprechung der folgenden Beispiele, bei welchen unter anderen absichtlich einige sehr bekannte Reaktionen herangezogen worden sind, ausreichen. Vielleicht könnte sich die Kapillare aber auch auf anderen Gebieten nützlich erweisen, worüber noch Versuche geplant sind.

II. Experimenteller Teil

von

J. Donau.

1. Farbe einer Lösung von Methylenblau.

1 mm^3 einer Lösung, welche 0·0017 *mg* Methylenblau im Kubikzentimeter enthält, reicht hin, um ein deutlich gefärbtes Feld zu erzeugen, während der Tropfen, schlechthin betrachtet, natürlich völlig farblos erscheint. Hiebei wurde die 20 × 0·2 *mm*-Röhre verwendet. Die absolute Menge

des Farbstoffes betrug in diesem Falle 0·002 μg[1] entsprechend 0·0002 μg Schwefel; sie stellt wohl nur eine annähernde obere Grenze dar, da sich aus verdünnten Lösungen des Farbstoffes bekanntlich stets ein Teil am Glase abscheidet.

Merkwürdigerweise liefert die Methode der Fadenfärbung kaum wesentlich kleinere Zahlen. Der Grund liegt offenbar darin, daß in diesem Falle doch nur ein Teil des Farbstoffes auf die Faser übertragen werden kann. Wir kommen auf einen ähnlichen Fall noch zurück.

2. Diphenylaminreaktion der Salpetersäure.

Zu einer Auflösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, welche sich z. B. in einer Glasöse befindet, bringt man das zu untersuchende Tröpfchen; nachdem die Mischung erfolgt ist, wird der ganze Tropfen in der koloriskopischen Kapillare betrachtet.

Platinösen sind zu vermeiden, da sie namentlich im frisch ausgeglühten Zustande auch bei Abwesenheit von Salpetersäure eine Blaufärbung der Diphenylaminschwefelsäure hervorrufen.

Die Reaktion gelingt mit 1 mm^3 einer Salpeterlösung 1 : 100.000, d. h. mit rund 0·01 μg Salpetersäure.

3. Kolloidales Gold.

Eine Platin- oder Glasöse, welche mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffgoldchlorid gefüllt ist, wird kurze Zeit in die Bunsenflamme (besser Wasserstofflamme) gehalten oder mehrmals durch dieselbe hindurchgezogen. Dabei erfolgt Bildung einer kolloidalen Goldlösung. (Diese Art Reduktionswirkung soll noch näher studiert werden.) Bei der Prüfung des Tropfens in der koloriskopischen Kapillare erhält man mittels 1 bis 2 mm^3 einer Lösung von 0·002 mg Wasserstoffgoldchlorid im Kubikzentimeter eine deutliche Rotfärbung.

---

[1] 1 μg = 0·001 mg.

Die kleinste nachweisbare Menge ist daher zirka 0·002 bis 0·004 *μg* Gold. (Kapillare zu 2 *cm* Länge und 0·2 *mm* Durchmesser, beziehungsweise 3 *cm* Länge und 0·2 *mm* Durchmesser.)

Die koloriskopische Kapillare liefert daher dieselbe Grenzzahl wie die Fadenfärbung;[1] dies könnte im ersten Augenblick überraschen, da der färbende Stoff im letzteren Fall auf einen weit kleineren Raum zusammengedrängt wird. Es ist aber zu bedenken, daß sich bei der Fadenfärbung wohl nur ein Teil des Goldes in kolloidalem Zustand, die Hauptmasse jedoch wahrscheinlich in dichterer Form abscheidet, die für die Erkennung des Metalls nicht in Betracht kommt.

4. Die Farbe der Übermangansäure

ist mittels der koloriskopischen Kapillare bei einer Konzentration von 0·013 *mg* Kaliumpermanganat im Kubikzentimeter zu sehen, und zwar genügt 1 mm^3 bei der 2 *cm*-Kapillare. Die kleinste nachweisbare Menge ist daher 0·01 bis 0·02 *μg* Übermangansäure.

Erwärmt man in einer kleinen Eprouvette etwas Bleisuperoxyd, konzentrierte Salpetersäure (zusammen zirka $^1/_4$ bis $^1/_2$ cm^3) mit einem kleinen Tropfen einer Lösung von Mangansulfat, so können 0·05 bis 0·1 *μg* Mangan nachgewiesen werden, wenn man z. B. die über dem Bleisuperoxyd stehende Lösung mittels eines Pipettchens in die koloriskopische Kapillare überführt.

5. Rhodaneisenreaktion.

Die bekannte Rotfärbung ist bei einer Konzentration von 0·002 *mg* Eisen im Kubikzentimeter in der 3 *cm* langen und 0·2 *mm* weiten Kapillare noch deutlich wahrzunehmen. Das Rhodankalium wird in sehr verdünntem Zustande (zirka 0·01 prozentig) angewendet; eine kleine damit gefüllte Platinöse wird in einen größeren Tropfen getaucht, welcher sich ebenfalls in einer Öse befindet und die zu untersuchende Flüssigkeit enthält; hierauf wird die Kapillare beschickt. Die geringste nachweisbare Menge beträgt 0·002 bis 0·003 *μg* Eisen.

---

[1] L. c.

6. Platinchlorid und Jodkalium.

Bei einem Gehalt der Lösung von 0·004 bis 0·005 *mg* Platin im Kubikzentimeter ist in der 3 *cm* langen und 0·2 *mm* weiten Kapillare die Rotfärbung noch deutlich zu erkennen. Die Jodkaliumlösung ist beiläufig 10prozentig anzuwenden. Die geringste nachweisbare Platinmenge beträgt zirka 0·005 μ*g*.

7. Nachweis von Säure und Lauge mittels Lackmus.

Für die Erkennung von Säure und Lauge mittels Lackmustinktur bietet die koloriskopische Kapillare gegenüber der Lackmusseide[1] keine Vorteile, da ich nur etwa 0·003 bis 0·006 μ*g* Salzsäure, beziehungsweise Ätznatron nachweisen konnte, während die Empfindlichkeit der Lackmusseide bekanntlich etwa die zehnfache ist.

Die folgende Zusammenstellung enthält die kleinsten mittels der koloriskopischen Kapillare nachgewiesenen Stoffmengen und die dazu gehörigen Äquivalentempfindlichkeiten:[2]

Nachzuweisender Stoff	Methode	Grenze (Milliontel *mg*)	Äquivalent-empfindlichkeit
Methylenblau	—	2·5	170.000
Salpetersäure	mit Diphenylamin	10	6.300
Gold	als kolloidale Lösung	3	22.000
Übermangansäure	—	15	8.000
Mangan(oxydulsalz)	mit $PbO_2 + HNO_3$	80	3.600
Eisen(oxydsalz)	Rhodaneisenreaktion	2·5	6.000
Platin(chlorid)	Jodkalium	5	10.000
Salzsäure	Lackmus	4	10.000
Natriumhydroxyd	Lackmus	4	10.000

[1] L. c.

[2] Annal. d. Chemie, *351*, 428.

Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande

von

R. Kremann und R. Ehrlich.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Des öfteren hat der eine von uns darauf hingewiesen,[1] daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den eigentlichen chemischen Verbindungen einerseits, den sogenannten Molekularverbindungen, wie Doppelsalzen und Kristallwasserhydraten andrerseits nicht zu machen ist. Die des öfteren selbst in modernen Lehrbüchern ausgesprochene Ansicht,[2] daß die Existenz gewisser solcher Molekülverbindungen nur an den festen Aggregatzustand geknüpft ist, wird sich in der Folge nicht halten können.

Alle diese Verbindungen, die im Schmelzflusse der partiellen Dissoziation unterliegen, dürften in flüssiger Form oberhalb ihres Schmelzpunktes zu Recht bestehen, und zwar in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes. Ist die Dissoziation eine ziemlich weitgehende, dann ist des öfteren der Überschuß der einen Einzelnkomponente nötig, damit sich, in einem bestimmten Temperaturintervall wenigstens, die betreffende Verbindung in fester Form abscheide. Die höchste Temperatur, bei der eben noch die Abscheidung dieser Verbindung eintritt,

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 110 (1906).

[2] Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 4. Aufl., 1903, p. 530.

und nicht etwa die einer Zerfallskomponente der Verbindung, ist eben der Punkt, den wir als Umwandlungspunkt zu bezeichnen gewohnt sind. Oberhalb desselben wird infolge der Temperaturerhöhung eben die Dissoziation der betreffenden Verbindung so groß geworden sein, daß sie sich in fester Form nicht mehr abscheidet. Denn fast alle diese unter Dissoziation schmelzenden Verbindungen, sei es, daß dies unter Abscheidung einer Einzelnkomponente, wie etwa bei $Na_2SO_4 . 10H_2O$, erfolgt, sei es, daß die betreffende Verbindung eine homogene Schmelze liefert, wie etwa $H_2SO_4 . H_2O$, Phenol—Anilin u. a., bilden sich unter positiver Wärmetönung. Es wird sich also das in flüssiger Phase zu Recht bestehende Dissoziationsgleichgewicht mit höherer Temperatur in der Weise verschieben, daß die Konzentration des undissoziierten Anteils abnimmt, d. h. die betreffende Verbindung wird mit steigender Temperatur immer mehr und mehr zerfallen. Über den Grad dieses Zerfalles und die Beständigkeitsgrenzen solcher Verbindungen im flüssigen Zustand ist nur wenig bekannt.

Gelegentlich der Untersuchungen von F. W. Küster und des einen von uns über die Hydrate der Salpetersäure[1] hat sich herausgestellt, daß die bei —18·5, beziehungsweise —38·2° schmelzenden Hydrate $HNO_3 . 3H_2O$ und $HNO_3 . H_2O$ zweifelsohne bis zu Temperaturen von 30° im flüssigen Zustand existieren.

Wir wählten als Beispiele zunächst solche Verbindungen, von denen aus dem Verlauf der Schmelzkurven, wechselnder Mengen ihrer Einzelnkomponenten es bestimmt war, daß sie nur durch Zusammentreten der Einzelnkomponenten in einem einzigen stöchiometrischen Verhältnis existieren, und zwar die Verbindungen: Phenol—Anilin,[2] *m*-Kresol—Anilin[3] und ferner Schwefelsäure—Wasser: $H_2SO_4 . H_2O$.[4]

In vielen Fällen ist der Zerfall, beziehungsweise die Bildung derartiger Verbindungen mit Volumänderungen verbunden. Ermittelt man die Ausdehnungskoeffizienten von binären

1 Zeitschr. für anorgan. Chemie, *41*, 1 (1904).

2 Kremann, Monatshefte für Chemie, *25*, 1215 (1904).

3 Kremann, Monatshefte für Chemie, *27*, 98 (1906).

4 Pfaundler und Schnegg, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien.

Mischungen zweier Stoffe verschiedenster Zusammensetzung, die eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnisse liefern, in unserem Falle von Phenol und Anilin oder Schwefelsäure und Wasser, so wird die der äquimolekularen Zusammensetzung entsprechende Mischung ein Maximum des Ausdehnungskoeffizienten zeigen, vorausgesetzt, daß, wie in der Regel es der Fall ist, die Bildung der Verbindung mit Volumkontraktion, deren Zerfall also mit Dilatation verbunden ist. Denn in der äquimolekularen Mischung ist die Konzentration der zerfallenden Verbindung ein Maximum. Bei Untersuchung in Temperaturintervallen, in denen die Dissoziation gegen den Grenzwert vollständigen Zerfalles stark konvergiert, wird sich der Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Mischungen dem additiven Verhalten nähern müssen, ähnlich wie das der Fall ist bei binären Mischungen solcher Stoffe, die keinerlei Verbindung liefern, abgesehen natürlich von der Volumänderung, die dem Lösungsvorgang als solchem eigen ist. Wir haben dieses letztere Verhalten vergleichsweise an Mischungen von Nitrobenzol und Anilin, welche beiden Stoffe zu keinerlei Verbindung zusammentreten, studiert und besonders bei tieferen Temperaturen das additive Verhalten bestätigt gefunden.

Bei Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten von Schwefelsäure—Wasser-Gemischen zeigte sich ein stark ausgeprägtes Maximum bei der Mischung, die der äquimolekularen Zusammensetzung entsprach. Die Volumausdehnung wurde einmal in den Intervallen:

0·0 bis 16·4°,
15·5 » 32·5,
32·5 » 40·7,
40·7 » 50·6,
50·6 » 62·2

und

62·2 » 75·7,

das andere Mal mit anderen Dilatometern in Intervallen von

0·0 bis 33·4°,
33·4 » 56·5

und

63·8 » 87·9

untersucht und gute Übereinstimmung beider Versuchsreihen erhalten. Es zeigte sich, daß auch noch in den höchsten der untersuchten Temperaturintervallen Zerfall der Verbindung $H_2SO_4 . H_2O$ unter Dilatation stattfindet, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß bei tieferen Temperaturen die Dilatation eine relativ größere ist, also jedenfalls bei 87·9° das Hydrat zwar noch teilweise besteht, aber zum größeren Teile schon in die Einzelnkomponenten gespalten sein dürfte.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten bei Mischungen von Phenol—Anilin zeigte ein ganz eigenes Verhalten. Die Ausdehnungskoeffizienten wichen nur wenig vom additiven Verhalten ab. Diese Erscheinung konnte verschiedenen Grund haben. Entweder ist die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin mit nur geringer Volumänderung verbunden oder ändert sich das Dissoziationsgleichgewicht, das über dem Erstarrungspunkt zu Recht besteht, im untersuchten Temperaturintervall nur unmerklich. Letztere Annahme scheint im Hinblick auf die starke Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes mit der Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes, welche der eine von uns gemeinsam mit R. v. Hofmann[1] nachgewiesen hat, unwahrscheinlicher als die erstere Annahme, daß die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin ohne merkliche Volumänderung stattfindet, zumal dieselbe in der Tatsache, daß der Zerfall, beziehungsweise die Bildung von $Na_2SO_4 . 10H_2O$ ohne Volumänderung von statten geht, ihr Analogon hat.[2]

Zur definitiven Entscheidung der Frage untersuchten wir im Dilatometer, ob und von welcher Größe eine Volumänderung bei isothermer Vermischung äquimolekularer Mengen von Phenol und Anilin eintritt. Es ergab sich das überraschende Resultat, daß bei Temperaturen von 34·8, 61·5 und 88·1° der Reihe nach Volumkontraktionen von 0·48, 0·49 und 0·47% beobachet wurden. Es tritt also eine ganz deutliche Volumkontraktion ein, die jedoch innerhalb der Fehlergrenze im untersuchten Temperaturintervall konstant bleibt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 109 (1906).

[2] Wiedemann, Wied. Ann., *17*, 575.

Da jedoch aus weiter unten zu besprechenden Versuchen unzweideutig hervorgeht, daß bei einer Temperatur von 88·1° die Verbindung Phenol—Anilin fast vollständig in ihre Einzelnkomponenten zerfallen ist, werden wir zum Schlusse geführt, daß die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin gleichwohl ohne merkliche Volumänderung stattfindet. Die beobachtete, im Intervall 34·8 bis 88·1°, in dem, wie weiter unten zu sehen ist, deutlicher Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin stattfindet, konstant bleibende Volumkontraktion müssen wir auf ein anderes Phänomen zurückführen als die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin, auf den Lösungsvorgang als solchen.

Neuerer Zeit hat sich immer mehr und mehr die alte, von Guldberg und Waage[1] schon ausgesprochene Ansicht Bahn gebrochen,[2] daß wir im Lösevorgang in der Bildung homogener Lösung das Spiel chemischer Affinität sehen müssen, das sich äußerlich durch Änderung der Gesamtenergie, wie Volumänderungen, Wärmetönungen u. s. f. kennzeichnet.

Es wäre heute wohl verfrüht, Spekulationen darüber anzustellen, welcher Art diese Affinitätswirkung sei. Wir glauben uns jedoch auf Grund unserer Versuchsresultate berechtigt, anzunehmen, daß die den Lösevorgang bedingenden chemischen Affinitäten wohl prinzipiell und nicht nur graduell zu unterscheiden sind von denjenigen Affinitätswirkungen, die zur Bildung von Verbindungen führen, die in fester Form sich abzuscheiden vermögen. Natürlich wird es auch zu dem Grade nach schwächeren Affinitätswirkungen kommen können, die der Art nach den letztgenannten analog sind, so daß eine Verbindung zweier Komponenten auch in flüssiger Phase in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes bestehen kann, ohne daß es zur Ausscheidung der Verbindung in fester Phase zu kommen braucht: Jedenfalls müssen wir dann auch zweierlei Art von Affinitäten annehmen, solche, die die Bildung der Verbindung bewirken und solche, die in ihrer Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe Grund des Lösungsvorganges als solchem sind.

---

[1] Guldberg und Waage, Österr. Klassiker, *104*, 17.

[2] Abegg, Zeitschr. für anorg. Chemie, *39*, 332 (1904).

Die Beobachtung der bei isothermer Mischung von reiner 100prozentiger Schwefelsäure und Wasser in äquimolekularem Verhältnis eintretenden Volumkontraktion schließt sich obigen Schlüssen gut an. Die Volumkontraktion beträgt

bei 0° .... 8·41,
» 88·1° ..... 7·24.

Es nimmt, wie aus zwischenliegenden Werten zu sehen ist, die Volumkontraktion im untersuchten Temperaturintervall zwar stetig ab. Im Einklange mit den Messungen der Ausdehnungskoeffizienten binärer Wasser—Schwefelsäure-Mischungen erfolgt die Bildung des Hydrats $H_2SO_4 . H_2O$ mit Volumkontraktion und ist das Hydrat bei 88·1° ganz merklich stärker zerfallen. Wie aus weiter unten zu besprechenden Versuchen zu schließen ist, dürfte jedoch bei zirka 130° das Hydrat zum größten Teil zerfallen sein.

Extrapolieren wir nun aus den Werten der direkten Volumkontraktion bis zu dieser Temperatur, so sehen wir, daß bei Temperaturen, bei denen das Hydrat gewiß zum größten Teil bereits zerfallen ist, noch eine starke Volumkontraktion, schätzungsweise von 6·70%, vorhanden ist. Neben der Volumkontraktion, die auf Rechnung der Hydratbildung zu setzen ist und mit steigender Temperatur infolge Zerfalles des Hydrats immer kleiner wird, erfolgt noch eine Volumkontraktion, die auf Rechnung des Lösevorganges als solchen zu setzen ist. In Analogie mit den Verhältnissen beim System Phenol—Anilin wollen wir annehmen, daß sich diese Volumkontraktion mit der Temperatur bedeutend weniger ändert als die erstere, die auf Kosten der Hydratbildung zu setzen ist.

Wir haben noch, um ein Beispiel eines Falles, bei dem zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretende Stoffe gemischt werden, anführen zu können, die isotherme Mischung von äquimolekularen Mengen von Nitrobenzol—Anilin bei verschiedenen Temperaturen studiert. Der Lösungsvorgang unterscheidet sich von den früheren dadurch, daß er mit einer Volumdilatation erfolgt. Eine Analogie liegt nur insofern vor, als sich der Betrag der Volumdilatation mit der Temperatur im Intervall von 0 bis 80·1° nicht merklich ändert.

Es wurde früher erwähnt, daß auf Grund anderer Methoden auf Zerfall der größten Menge Phenol—Anilin bei Temperaturen von 70 bis 80° geschlossen wurde.

Die einzige Methode, um über das Molekulargewicht von Flüssigkeiten Aufschluß zu erhalten, ist die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie. Für einmolekulare Körper ist dessen Wert pro 10° 2·1. Niedrigere Werte deuten auf Assoziation, auf Bildung von Polymolekülen hin.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie erweist sich nach unseren Versuchen als annähernd additiv, so daß binäre äquimolekulare Gemische, wie z. B. Nitrobenzol—Anilin, welche nicht zu einer Verbindung zusammentreten,[1] gleichfalls innerhalb der Fehlergrenze des Experiments den normalen Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen, wenn man bei dessen Berechnung als Molekularvolumen, dem additiven Verhalten gemäß, das arithmetische Mittel der Molekularvolumina der beiden zur äquimolekularen Mischung zusammentretenden Stoffe als Molekularvolumen annimmt.

Solche binäre äquimolekulare Mischungen, deren Einzelnkomponenten zu einer Verbindung zusammentreten, die also assoziierte Molekeln bilden, müßten, falls in Lösung die Verbindung existiert, kleinere Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie — wir wollen ihn mit Δ bezeichnen — ergeben. In der Tat ergab sich:

Im Intervall 33 bis 46° ... $\Delta = 1 \cdot 5$ im Mittel.
» » 46 » 60 ... $\Delta = 1 \cdot 8$ » »
» » 60 » 73 ... $\Delta = 2 \cdot 3$ » »

Wir müssen also annehmen, daß im ersten Temperaturintervall, also knapp über dem Schmelzpunkt, die Verbindung Phenol—Anilin im Durchschnitt zur Hälfte noch existiert und dann mit steigender Temperatur rasch zerfällt und über 60° praktisch vollständig zerfallen ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Verbindung *m*-Kresol—Anilin. Auch hier ist der Temperaturkoeffizient der

[1] R. Kremann, Monatshefte für Chemie, *25*, 1300 (1904).

molekularen Oberflächenenergie im Intervall 15 bis 30° $\Delta = 1 \cdot 5$, um mit steigender Temperatur sich dem Normalwert zu nähern. Also auch die Verbindung *m*-Kresol—Anilin besteht über ihrem Erstarrungspunkt in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes zu Recht und ist über 60° nahezu vollständig in ihre Komponenten zerfallen.

Zur Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichtes der Verbindung $H_2SO_4 . H_2O$ eignet sich diese Methode nicht, da Wasser als solches polymolekular ist, man also aus eventuell abnormen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie keinen Rückschluß ziehen kann auf die Fortexistenz der Verbindung $H_2SO_4 . H_2O$.

Wir haben ferner zur Erkennung der Fortexistenz dieser Verbindungen uns der Bestimmung der inneren Reibung wechselnder binärer Mischungen der zur betreffenden Verbindung zusammentretenden Stoffe bedient. Aus der Gestalt dieser Reibungskurven, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Zusammensetzung des binären Flüssigkeitsgemisches darstellten, konnten deutlich Rückschlüsse auf den mit der Temperatur fortschreitenden Zerfall der betreffenden Verbindung gezogen werden.

Nach neueren Forschungen von Dunstan[1] unterscheiden wir drei Typen von Reibungskurven:

1. Solche, welche nahe additives Verhalten zeigen. Die innere Reibung der Mischungen läßt sich nach der Mischungsregel aus der inneren Reibung der Einzelnkomponenten berechnen. In solchen Fällen ist mit dem Lösevorgang keine merkliche Änderung der molekularen Beschaffenheit der beiden Stoffe verbunden.

2. Solche Kurven, die ein Maximum aufweisen oder merkliche Abweichungen von der Mischungsregel in dem Sinne aufweisen, daß die Reibung der einzelnen Mischungen größer ist, als nach der Mischungsregel zu erwarten ist. In solchen Fällen ist nach Dunstan der Lösevorgang mit Assoziationserscheinungen verbunden.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *56*, 370 bis 380, 1906.

3. Solche Kurven, die ein Minimum zeigen oder bei denen die Reibung der Einzelnmischungen kleinere Werte zeigt, als der Mischungsregel entspricht. In diesen Fällen handelt es sich um Zerfall assoziierter Molekel beim Lösungsvorgang.

Es war nun zu erwarten, daß die binären Mischungen von Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser, die alle zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnisse zusammentreten, in solchen Temperaturintervallen, in denen die betreffenden Verbindungen zum größten Teil zu Recht bestehen, Reibungskurven aufweisen würden, die dem Typus II angehören. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß dies in der Tat der Fall war. Bemerkt sei, daß ein auftretendes Maximum in der Reibungskurve zwar bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung liegen kann, wie dies beim System Schwefelsäure—Wasser beobachtet wurde, dies aber nicht unbedingt der Fall sein muß.

Durch gegenseitige Überkompensation der Werte der Reibung der Einzelnkomponenten und der Verbindung kann das Maximum der Reibung bei einer anderen Zusammensetzung liegen, wenngleich wir natürlich als Ursache des Maximums die Bildung der Verbindung im äquimolekularen Verhältnisse, wie sie ja auch im festen Zustand existiert, annehmen müssen. Solche Fälle ergaben die Reibungskurven der Systeme Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin.

Mit steigender Temperatur, mit der der Zerfall aller dieser Verbindungen Hand in Hand geht, werden sich diese Kurven immer mehr und mehr den Kurven vom Typus I, also additivem Verhalten nähern müssen. In der Tat flachen sich auch mit steigender Temperatur die Reibungskurven immer mehr ab. In schöner Übereinstimmung mit den aus der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie erhaltenen Resultaten, die auf Zerfall der Verbindungen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin über 60 bis 70° hindeuten, wurde gefunden, daß oberhalb dieser Temperatur das Reibungsmaximum verschwunden ist und die Reibungskurven sich Kurven vom Typus I nähern.

Beim System Schwefelsäure—Wasser tritt dieses Verhalten erst bei Temperaturen von zirka 130° ein, so daß in Analogie

geschlossen werden darf, daß, wie bereits oben erwähnt, bei dieser Temperatur die größere Menge des Hydrats zerfallen sein dürfte.

Wir haben schließlich die innere Reibung der verschiedenen binären Mischungen von Nitrobenzol—Anilin untersucht.

Die Reibungskurve stellt bei 0° eine Kurve vom Typus III dar, die bei höherer Temperatur in Kurven vom Typus I übergeht. Nach Dunstan würde es sich hier also um Zerfall assoziierter Molekel handeln, was möglicherweise auch mit der beobachteten Dilatation beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Nitrobenzol und Anilin in Zusammenhang zu bringen ist.

Experimenteller Teil.

I. Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Temperaturintervallen.

1. Versuche mit dem System $H_2SO_4 + H_2O$.

Die zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Flüssigkeitsmischungen dienende Versuchsanordnung sei hier kurz ein- für allemal skizziert. Es wurden Dilatometer verwendet, die aus einem kleinen, zylinderartigen Glasgefäße bestanden, je nach Bedarf vom Inhalte zirka 10 cm^3 oder 5 cm^3, an dessen einem Ende eine zirka 60 *cm* lange Kapillare angeblasen war. Die Kapillare trug eine auf Blech montierte Skala aus Millimeterpapier. Über die Kapillare samt Skala war, wasserdicht befestigt, ein Glasmantel zum Schutze der Skala geschoben. Das andere Ende des zylindrischen Glasgefäßes war in eine enge, dünnwandige Kapillare ausgezogen, durch welche mittels Aufsaugen bis zu gewünschtem Skalenteilstrich die zu untersuchende Flüssigkeit in das zylindrische Gefäß eingefüllt werden konnte. Nach dem Einfüllen wurde die untere dünne Kapillare, durch welche die Füllung erfolgt war, rasch mit einer Stichflamme möglichst weit von dem zylindrischen Gefäß abgeschmolzen und so das Dilatometer an seinem unteren

Ende geschlossen. Die nun so mit den verschiedenen Flüssigkeitsgemischen gefüllten Dilatometer waren nun zum Gebrauch fertig, nachdem das Volum der Dilatometer bis zu einem bestimmten Teilstrich der Skala sowie das einem Teilstrich entsprechende Volumen durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt worden war.

Die nun mit den verschiedenen Flüssigkeitsgemischen, im besonderen Falle zehn solchen Mischungen von Schwefelsäure und Wasser verschiedener Zusammensetzung, gefüllten Dilatometer vom ungefähren Inhalte zirka 10 *cm*³ wurden zuerst im schmelzenden Eis gehalten und dann in ein Wasserreservoir gebracht, das die Zimmertemperatur besaß und innerhalb 0·02° während der Messung konstant blieb und die Volumdilatation an der Skala abgelesen.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

Volumänderung von $H_2SO_4+H_2O$; 0 bis 16·40°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 0°	Volumen bei 16·40°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 *cm*³
XII	96·3	82·5	9·7033	9·7922	0·0889	0·916
II	92·9	70·5	10·3351	10·4264	0·0913	0·884
III	91·6	65·5	10·3252	10·4183	0·0931	0·902
IV	89·3	60·5	10·6000	10·6980	0·0980	0·925
V	86·5	54·0	10·8247	10·9295	0·1048	0·968
VI	83·7	48·5	10·5151	10·6199	0·1048	0·996
VII	81·4	44·5	10·5240	10·6265	0·1025	0·974
VIII	78·1	39·5	10·1437	10·2399	0·0962	0·948
IX	74·1	34·5	11·5230	11·6297	0·1067	0·926
X	67·2	27·5	10·4200	10·5133	0·0933	0·895

In der ersten Spalte der Tabelle — und es gilt die gleiche Beschreibung für sämtliche im folgenden mitgeteilten Tabellen — ist die Nummer des Dilatometers verzeichnet. Die zweite und dritte Spalte dient der Kennzeichnung der Zusammensetzung der Mischung in Gewichts-, beziehungsweise Molekülprozenten.

In der vierten Spalte ist das Volumen bei der einen Temperatur, in unserem Falle bei 0°, in der fünften Spalte das Volumen bei der Temperatur, auf welche ausgedehnt wurde, im besonderen Falle bei 16·40°, in Kubikzentimeter eingetragen. Die folgende sechste Spalte enthält die im untersuchten Intervall tatsächlich beobachtete Volumzunahme, die siebente Spalte dieselbe, um vergleichbare Werte zu erhalten, auf 100 cm^3 bezogen.

Von der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten pro 1° wurde abgesehen, da für vergleichende Betrachtungen für den Fall von Volumänderungen durch thermische Dissoziation der Ausdehnungskoeffizient im untersuchten Temperaturintervall sich besser eignet.

Zur Erreichung von höheren Temperaturen bedienten wir uns des Siedens von verschiedenen Flüssigkeiten in einem Gefäße beistehender Form (Fig. 1). Zwischen den beiden ineinandergesetzten zylindrischen Gefäßen *A* und *B* von den Längen 1·80 *m*, beziehungsweise 1·50 *m* befand sich die fragliche Flüssigkeit, die im Sieden erhalten wurde. Die im Überschuß gebildeten Dämpfe wurden durch den Kühler *k* kondensiert und gelangten in flüssiger Form wieder in die Kessel zurück. Der Raum *C* war mit Wasser gefüllt, das durch einen Rührer *R* stets durchmischt wurde.

Als geeignete Flüssigkeiten erwiesen sich Äther (zirka 33·0°), Schwefelkohlenstoff (zirka 40°), Aceton (zirka 53°), Methylalkohol (zirka 63°), Äthylalkohol (zirka 75°) und Wasser (zirka 90°). Die in diesem Thermostaten erhaltenen Temperaturen änderten sich von Fall zu Fall, je nach der öfteren Verwendung einer und derselben Partie der siedenden Flüssigkeit, der Stärke des Siedens u. s. w. Allein während eines Versuches blieb die Temperatur bis auf 0·02° konstant, was für unsere Versuchsanordnung vollständig genügte, da ja alle

10 Dilatometer mit den Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung stets auf einmal in den Thermostaten, in den Raum C eingeführt wurden und zu gleicher Zeit die Ablesung erfolgte.

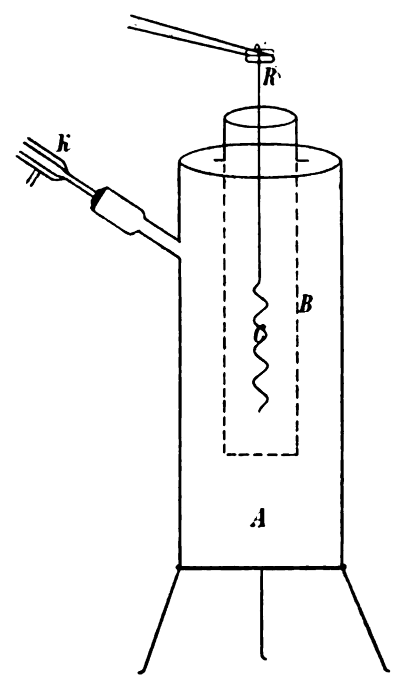


Fig. 1.

Mittels dieser Versuchsanordnung wurde nun die Volumausdehnung verschiedener Schwefelsäure—Wasser-Mischungen in Intervallen

von 15·50 bis 32·50°,
» 32·45 » 40·68,
» 40·68 » 50·60,
» 50·60 » 62·22

und

» 62·22 » 75·70

ermittelt.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Volumänderung von $H_2SO_4 + H_2O$; 15·50 bis 32·50°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 15·50°	Volumen bei 32·50°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 cm^3
XII	96·3	82·5	9·7085	9·7946	0·0861	0·887
II	92·9	70·5	10·3447	10·4379	0·0932	0·901
III	91·6	65·5	10·3270	10·5323	0·0944	0·914
IV	89·3	60·5	10·6081	10·7078	0·0997	0·940
V	86·5	54·0	10·8274	10·9338	0·1064	0·983
VI	83·7	48·5	10·5100	10·6162	0·1062	1·011
VII	81·4	44·5	10·5291	10·6328	0·1037	0·985
VIII	78·1	39·5	10·1367	10·2339	0·0972	0·959
IX	74·1	34·5	11·5200	11·6278	0·1078	0·936
X	67·2	27·5	10·4457	10·5397	0·0940	0·900

Tabelle 3.

Volumänderung von $H_2SO_4 + H_2O$; 32·45 bis 40·68°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 32·45°	Volumen bei 40·68°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 cm^3
XII	96·3	82·5	9·7422	9·7847	0·0425	0·436
II	92·9	70·5	10·3375	10·3831	0·0456	0·441
III	91·6	65·5	10·4520	10·4994	0·0474	0·454
IV	89·3	60·5	10·6431	10·6936	0·0505	0·475
V	86·5	54·0	10·8544	10·7459	0·0523	0·482
VI	83·7	48·5	10·5042	10·5554	0·0512	0·487
VII	81·4	44·5	10·4000	10·4494	0·0494	0·475
VIII	78·1	39·5	10·1623	10·2090	0·0467	0·460
IX	74·1	34·5	11·5330	11·5847	0·0517	0·448
X	67·2	27·5	10·4122	10·4580	0·0458	0·440

Tabelle 4.

Volumänderung von H_2SO_4+H_2O; 40·68 bis 50·60°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 40·68°	Volumen bei 50·60°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 cm^3
XII	96·3	82·5	9·7247	9·7743	0·0496	0·510
II	92·9	70·5	10·3417	10·3957	0·0540	0·522
III	91·6	65·5	10·3342	10·3905	0·0563	0·545
IV	89·3	60·5	10·6210	10·6794	0·0584	0·550
V	86·5	54·0	10·8461	10·9075	0·0614	0·566
VI	83·7	48·5	10·5230	10·5829	0·0599	0·569
VII	81·4	44·5	10·5200	10·5788	0·0588	0·559
VIII	78·1	39·5	10·1623	10·2176	0·0553	0·544
IX	74·1	34·5	11·5279	11·5896	0·0617	0·535
X	67·2	27·5	10·4338	10·4888	0·0550	0·527

Tabelle 5.

Volumänderung von H_2SO_4+H_2O; 50·60 bis 62·22°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 50·60°	Volumen bei 62·22°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 cm^3
XII	96·3	82·5	9·7017	9·7610	0·0593	0·611
II	92·9	70·5	10·3122	10·3760	0·0638	0·619
III	91·6	65·5	10·3214	10·3864	0·0650	0·630
IV	89·3	60·5	10·6100	10·6779	0·0679	0·640
V	86·5	54·0	10·8379	10·9099	0·0720	0·665
VI	83·7	48·5	10·5311	10·6018	0·0707	0·671
VII	81·4	44·5	10·5321	10·6029	0·0708	0·672
VIII	78·1	39·5	10·1600	10·2254	0·0654	0·644
IX	74·1	34·5	11·5168	11·5894	0·0726	0·630
X	67·2	27·5	10·4340	10·4983	0·0643	0·616

Tabelle 6.

Volumänderung von $H_2SO_4+H_2O$; 62·22 bis 75·70°.

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei 62·22°	Volumen bei 75·70°	Volumzunahme	
	H_2SO_4					pro 100 cm^3
XII	96·3	82·5	9·7202	9·7891	0·0689	0·709
II	92·9	70·5	10·3165	10·3898	0·0733	0·711
III	91·6	65·5	10·4208	10·4958	0·0750	0·720
IV	89·3	60·5	10·6130	10·6921	0·0791	0·745
V	86·5	54·0	10·8344	10·9163	0·0819	0·756
VI	83·7	48·5	10·4878	10·5576	0·0798	0·761
VII	81·4	44·5	10·4000	10·4782	0·0782	0·752
VIII	78·1	39·5	10·1439	10·2178	0·0739	0·728
IX	74·1	34·5	11·5125	11·5947	0·0822	0·714
X	67·2	27·5	10·4005	10·4733	0·0728	0·700

Zur Veranschaulichung sind die Versuchsergebnisse im beistehenden Diagramm (Fig. 2) eingetragen.

Man sieht an allen Kurven, daß die Ausdehnung im untersuchten Temperaturintervall bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung ein Maximum zeigt, das durch Zerfall des Hydrats $H_2SO_4.H_2O$, der mit Volumdilatation verbunden ist, bedingt ist. Man sieht, daß dieser Zerfall auch noch im Intervall von 62·2 bis 75·7° von statten geht, daß also auch noch bei diesen Temperaturen teilweise wenigstens das Hydrat $H_2SO_4.H_2O$ existieren muß.

Man sieht aber aus der Größe der Volumdilatation, daß im Intervall von 0·0 bis 16·4° und im Intervall von 15·5 bis 32·5° die Dilatation merklich größer ist als z. B. im obgenannten Intervall. Hieraus können wir rückschließen, daß zwischen 0 bis 32° die Hauptmenge des Hydrats zerfällt und bei höheren Temperaturen nur kleinere Mengen des Hydrats dem Zerfalle mehr unterliegen können.

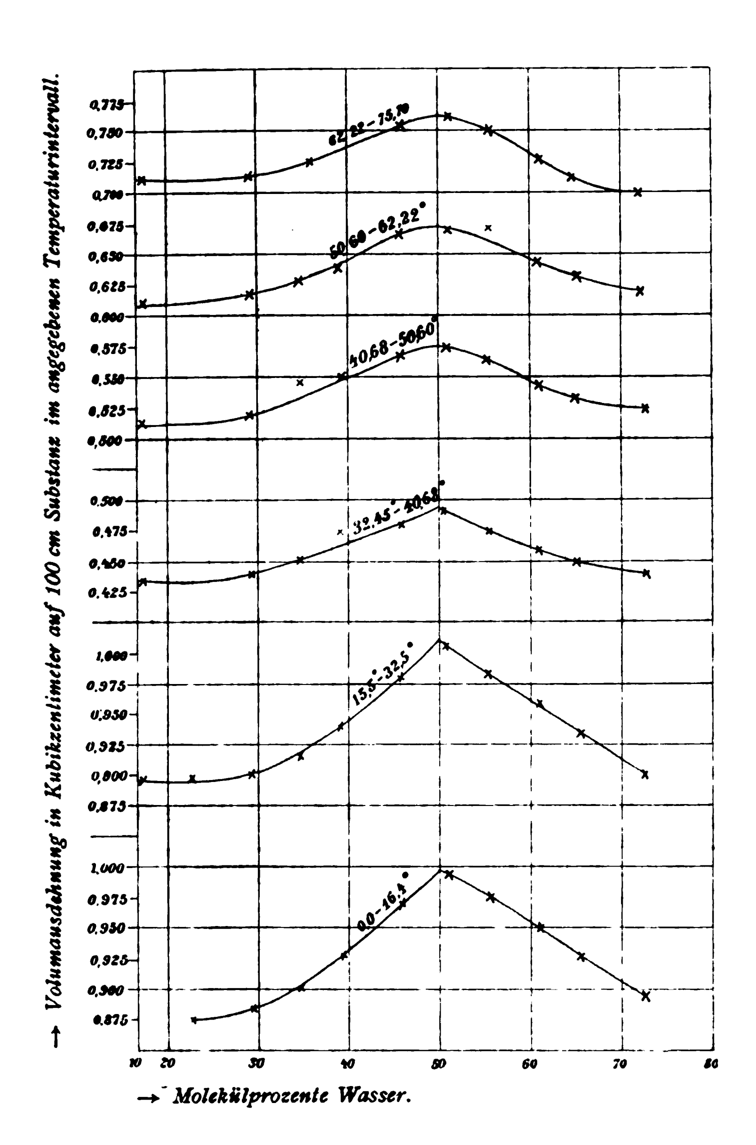

→ Volumausdehnung in Kubikzentimeter auf 100 cm Substanz im angegebenen Temperaturintervall.
62,22-75,70
50,60-62,22°
40,68-50,60°
32,45°-40,68°
15,5°-32,5°
0,0-16,5°
→ Molekülprozente Wasser.

Fig. 2.

Zur Kontrolle unserer Versuche haben wir noch Versuche im Intervalle von 0 bis 33·4°, 33·35 bis 56·50° und 63·80 bis 87·90° ausgeführt, und zwar in Dilatometern vom ungefähren Volumen 5 *cm*³.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 7.

Volumänderung von $H_2SO_4+H_2O$; 0 bis 33·4°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 0°	Volumen bei 33·40°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 *cm*³
IX	96·3	82·5	6·0119	6·1183	0.1064	1·761
II	93·5	72·5	5·4101	5·5064	0·0963	1·779
XIII	90·0	62·0	5·4445	5·5459	0·1014	1·862
III	87·7	54·0	5·1560	5·2576	0·1016	1·970
XII	84·1	49·0	4·9450	5·0439	0·0989	2·000
XI	81·1	44·0	4·9029	4·9984	0·0955	1·948
X	76·8	38·0	5.3116	5·4126	0·1010	1·901
VII	66·6	27·0	5·7967	5·9016	0·1049	1·810

Tabelle 8.

Volumänderung von $H_2SO_4+H_2O$; 33·35 bis 56·50°.

Nr.	Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Volumen bei 33·35°	Volumen bei 56·50°	Volumzunahme	Volumzunahme pro 100 *cm*³
IX	96·3	82·5	6·0373	6·1090	0·0717	1·188
II	93·5	72·5	5·4303	5·4968	0·0665	1·225
XIII	90·0	62·0	5·5021	5·5731	0·0710	1·291
III	87·7	54·0	5·1640	5·2327	0·0687	1·330
XII	84·1	49·0	4·9480	5·0141	0·0661	1·336
XI	81·1	44·0	4·9331	4·9982	0·0651	1·320
X	76·8	38·0	5·3369	5·4053	0·0684	1·281
VII	66·6	27·5	5·8038	5·8746	0·0708	1·220

Tabelle 9.

Volumänderung von $H_2SO_4+H_2O$; 63·80 bis 87·90°.

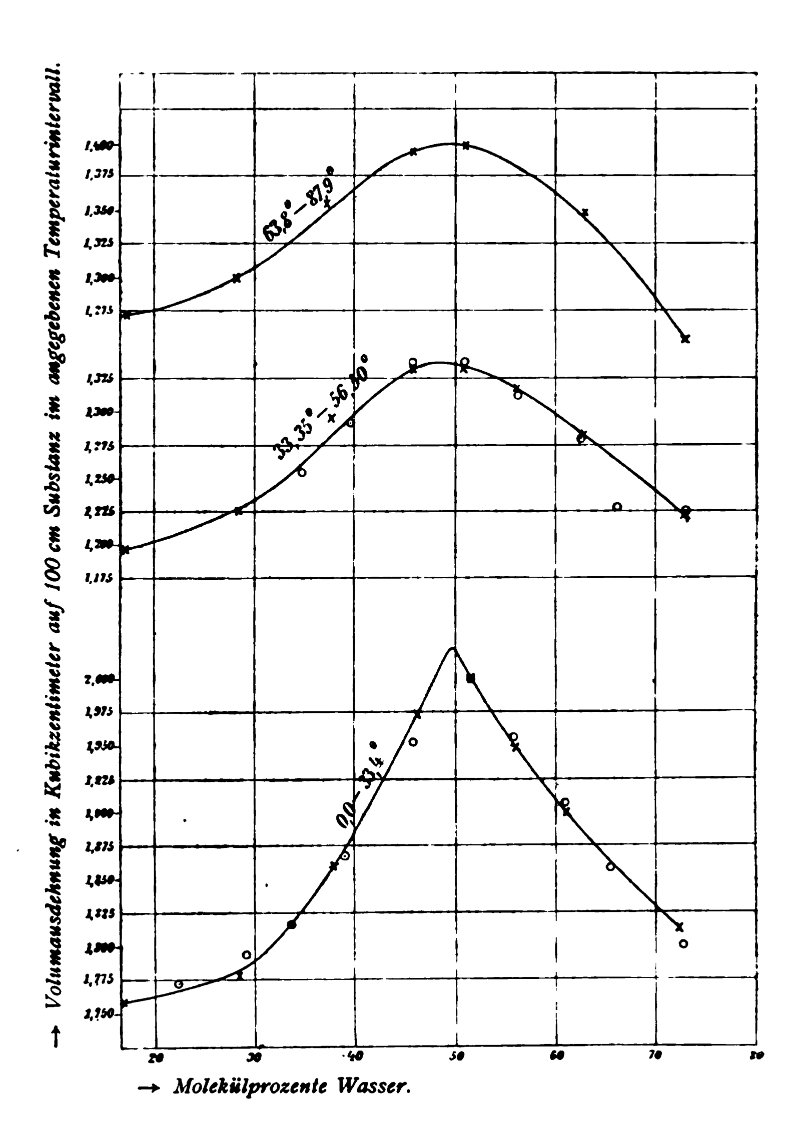
Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei 63·80°	Volumen bei 87·90°	Volumzunahme	
	H_2SO_4					pro 100 *cm*³
IX	96·3	82·5	6·0286	6·0952	0·0766	1·270
II	93·5	72·5	5·4100	5·4805	0·0705	1·303
XIII	90·0	62·0	5·5233	5·5984	0·0751	1·360
III	87·7	54·0	5·1564	5·2282	0·0718	1·392
XII	84·1	49·0	4·9500	5·0193	0·0693	1·400
XI	81·1	44·0	4·9128	4·9821	0·0693	1·410
X	76·8	38·0	5·3141	5·3859	0·0718	1·351
VII	66·6	27·5	5·7963	5·8704	0·0741	1·279

Wie aus nachstehendem Diagramme — Fig. 3 — zu sehen ist, ist das allgemeine Bild der Kurven gleich Fig. 2.

Die absoluten Werte der Ausdehnungskoeffizienten stimmen mit denen der Tabellen 1 bis 6 gut überein. In Fig. 3 sind die Werte der Tabellen 7, 8 und 9 mit Kreuzchen × eingetragen, die aus den Versuchsresultaten der Tabellen 1 bis 6 für gleiche Temperaturintervalle berechneten Werte mit Ringelchen ∘. Wie man sieht, ist bis auf einzelne Fälle die Übereinstimmung eine sehr gute.

2. Versuche mit dem System Anilin—Phenol.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Mischungen Phenol—Anilin erfolgte in genau derselben Weise wie bei den Wasser—Schwefelsäure-Mischungen, so daß wir uns damit begnügen zu können glauben, die Versuchsergebnisse tabellarisch mitzuteilen.



Volumausdehnung in Kubikzentimeter auf 100 cm Substanz im angegebenen Temperaturintervall.
63,8°—87,9°
33,35°—56,80°
0,0—33,4°
Molekülprozente Wasser.

Fig. 3.

Die Versuche wurden natürlich erst oberhalb der Temperatur 31° der Schmelztemperatur der Verbindung Phenol—Anilin, vorgenommen, und zwar in zwei unabhängigen Versuchsreihen im Intervall von 33·30 bis 39·15°, beziehungsweise 32·4 bis 41·08°, ferner im Intervall von 41·1 bis 49·9°, beziehungsweise 39·1 bis 51·0°, sowie in einer Versuchsreihe im Intervall von 50·65 bis 61·85°.

Tabelle 10.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 33·30 bis 39·15°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Volumen bei 33·30°	Volumen bei 39·15°	Volumszunahme		
						pro 100 cm^3	ber. nach Kopp
I	100	0	11·5002	11·5543	0·0541	0·470	0·464
II	90	10	10·3151	10·3641	0·0490	0·475	
III	75	25	10·3026	10· 512	0·0486	0·472	
V	68	32	10·8070	10·8595	0·0525	0·486	
VI	60	40	10·7160	10·7680	0·0520	0·485	
VII	54	46	10·4978	10·5489	0·0511	0·487	
VIII	50	50	10·1272	10·1764	0·0492	0·486	
X	40	60	10·4014	10·4517	0·0503	0·484	
XI	32	68	10·5160	10·5667	0·0507	0·482	
XII	25	75	9·6514	9·6980	0·0466	0·483	
XIII	18	82	10·8319	10·8841	0·0522	0·482	
XIV	10	90	10·5000	10·5504	0·0504	0·480	
	0	100					0·472

Tabelle 11.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 41·10 bis 49·90°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Volumen bei 41·10°	Volumen bei 49·90°	Volumzunahme		
						pro 100 *cm³*	ber. nach Kopp
I	100	0	11·5062	11·5870	0·0808	0·702	0·700
IV	90	10	10·4371	10·5118	0·0747	0·716	
II	75	25	10·3108	10·3865	0·0757	0·734	
III	68	32	10·2980	10·3743	0·0763	0·741	
V	60	40	10·8133	10·8933	0·0800	0·740	
VII	54	46	10·5014	10·5795	0·0781	0·744	
VIII	50	50	10·1250	10·2005	0·0755	0·746	
XII	32	68	9·6438	9·7153	0·0715	0·741	
XIII	25	75	10·8362	10·9163	0·0801	0·739	
XIV	10	90	10·4970	10·5737	0·0767	0·731	
XV	0	100	10·3468	10·4207	0·0739	0·714	0·710

Tabelle 12.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 32·40 bis 41·08°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Volumen bei 32·4°	Volumen bei 41·08°	Volumzunahme		
						pro 100 *cm³*	ber. nach Kopp
I	100	0	11·4979	11·5774	0·0795	0·691	0·686
IV	90	10	10·4370	10·5096	0·0726	0·696	
II	75	25	10·2972	10·3701	0·0729	0·708	
III	68	32	10·2861	10·3593	0·0732	0·712	
V	60	40	10·8200	10·8978	0·0778	0·719	
VII	54	46	10·5001	10·5757	0·0756	0·720	
VIII	50	50	10·1263	10·1993	0·0730	0·721	
X	40	60	10·4052	10·4802	0·0750	0·721	
XII	32	68	9·6164	9·6853	0·0689	0·717	
XIII	25	75	10·8169	10·8931	0·0762	0·705	
XIV	10	90	10·4700	10·5438	0·0738	0·705	
	0	100					0·694

Tabelle 13.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 39·10 bis 51·00°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Volumen bei 39·10°	Volumen bei 51·00°	Volumzunahme	pro 100 cm^3	ber. nach Kopp
I	100	0	11·4982	11·6087	0·1105	0·961	0·955
II	90	10	10·3690	10·4697	0·1007	0·971	
III	75	25	10·2630	10·3646	0·1016	0·990	
V	68	32	10·8112	10·9193	0·1081	1·000	
VI	60	40	10·7143	10·8214	0·1071	1·000	
VII	54	46	10·5019	10·6068	0·1049	0·999	
VIII	50	50	10·1240	10·2253	0·1013	1·001	
X	40	60	10·4003	10·5043	0·1040	1·000	
XI	32	68	10·5141	10·6192	0·1051	1·000	
XIV	10	90	10·4950	10·5980	0·1030	0·981	
	0	100					0·960

Tabelle 14.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 50·05 bis 61·85°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Volumen bei 50·05°	Volumen bei 61·85°	Volumzunahme	pro 100 cm^3	ber. nach Kopp
II	75	25	10·2801	10·3811	0·1010	0·983	0·945
III	68	32	10·2834	10·3862	0·1028	1·000	
V	60	40	10·8139	10·9231	0·1092	1·010	
VII	54	46	10·5202	10·6276	0·1074	1·021	
VIII	50	50	10·1200	10·2228	0·1028	1·016	
X	40	60	10·4002	10·5006	0·1004	0·966	
XII	32	68	9·6322	10·6122	0·9800	1·017	
XIII	25	75	10·8250	10·9350	0·1100	1·016	0·953

Die Versuchsergebnisse gibt anschaulich das folgende Diagramm Fig. 4 wieder.

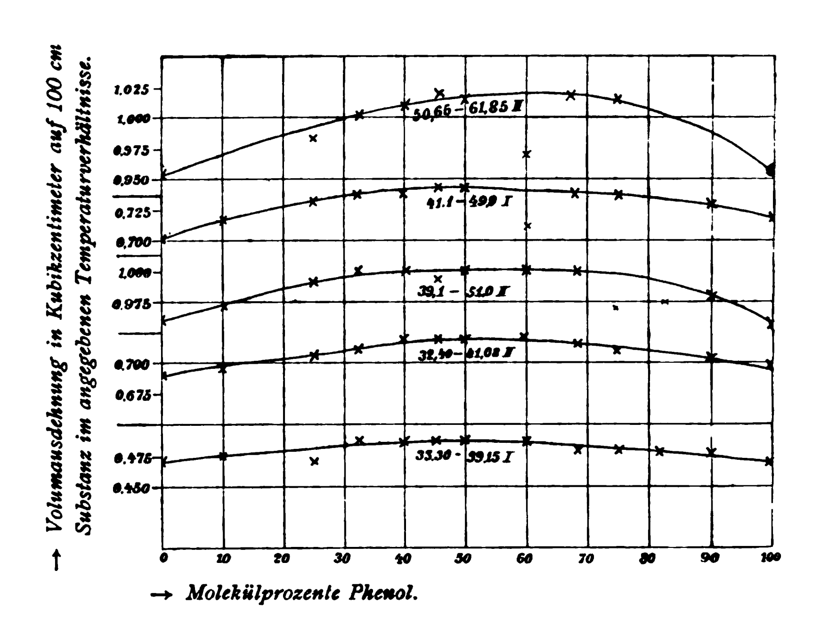


Fig. 4.

Die Kurven weichen von den bei Schwefelsäure—Wasser erhaltenen wesentlich ab. Wenngleich die Ausdehnungskoeffizienten meist etwas größer sind, als der Mischungsregel entspricht, so ist ein ausgesprochenes Maximum bei der äquimolekularen Mischung kaum zu erkennen.

Die Verhältnisse liegen hier nicht anders, als dies bei binären Mischungen solcher Stoffe, die miteinander zu keinerlei Verbindung zusammentreten, der Fall ist.

Wir haben als Beispiel eines solchen Falles die Ausdehnungskoeffizienten binärer Mischungen von Anilin und Nitrobenzol untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgenden Tabellen 15, 16, 17, 18 und 19 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 0 bis 10·35°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 0°	Volumen bei 10·35°	Volumzunahme		
						pro 100 cm^3	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8181	11·9157	0·0976	0·826	0·828
III	82	18	10·3453	10·4307	0·0854	0·855	
IV	75	25	10·6351	10·7221	0·0870	0·820	
V	68	32	10·8885	10·9779	0·0894	0·821	
VI	60	40	10·4430	10·5292	0·0862	0·826	
VII	54	46	10·6860	10·7745	0·0885	0 828	
VIII	50	50	10·0675	10·1512	0·0837	0·831	
IX	46	54	10·5232	10·6187	0·0955	0·829	
X	40	60	10·4703	10·5569	0·0866	0·827	
XI	32	68	10·5860	10·6741	0·0881	0·832	
XII	25	75	10·2801	10·3657	0·0856	0·833	
XIII	18	82	10·8828	10·9730	0·0902	0·829	
XV	0	100	10·4598	10·5463	0·0865	0·827	0·832

Tabelle 16.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 10·60 bis 21·50°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 10·60°	Volumen bei 21·50°	Volumzunahme		
						pro 100 cm^3	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8229	11·9255	0·1026	0·868	0·872
III	82	18	10·3220	10·4124	0·0904	0·876	
IV	75	25	10·5902	10·6829	0·0927	0·875	
V	68	32	10·8564	10·9515	0·0951	0·876	
VI	60	40	10·4446	10·5376	0·0930	0·890	
VII	54	46	10·6610	10·7551	0·0941	0·883	
VIII	50	50	10·0314	10·1204	0·0890	0·887	
IX	46	54	11·4839	10·5856	0·1017	0·886	
X	40	60	10·4201	10·5125	0·0924	0·887	
XI	32	68	10·5234	10·6179	0·0945	0·898	
XII	25	75	10·2300	10·3208	0·0908	0·887	
XIII	18	82	10·8300	10·9258	0·0958	0·885	
XV	0	100	10·4342	10·5260	0·0918	0·880	0·877

Tabelle 17.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 21·40 bis 33·38°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 21·40°	Volumen bei 33·38°	Volumzunahme		
						pro 100 *cm³*	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8157	11·9295	0·1138	0·963	0·960
III	82	18	10·2909	10·3912	0·1003	0·975	
IV	75	25	10·5800	10·6832	0·1032	0·975	
V	68	32	10·8371	10·9431	0·1060	0·978	
VI	60	40	10·4184	10·5206	0·1022	0·981	
VII	54	46	10·6500	10·7543	0·1043	0·980	
VIII	50	50	10·0116	10·1100	0·0984	0·983	
IX	46	54	11·4948	11·6077	0·1129	0·982	
X	40	60	10·4041	10·5064	0·1023	0·983	
XI	32	68	10·5325	10·6369	0·1044	0·991	
XIII	18	82	10·730C	10·8348	0·1048	0·977	
XV	0	100	10·4279	10·5285	0·1006	0·965	0·960

Tabelle 18.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 37·60 bis 49·08°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 37·60°	Volumen bei 49·08°	Volumzunahme		
						pro 100 *cm³*	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8073	11·9167	0·1094	0·927	0·920
III	82	18	10·2901	10·3873	0·0972	0·945	
IV	75	25	10 5802	10·6803	0·1001	0·945	
V	68	32	10·8584	10·9614	0·1030	0·949	
VI	60	40	10·4039	10·5030	0·0991	0·952	
VII	54	46	10·6570	10·7585	0·1015	0·953	
VIII	50	50	10·0358	10·1316	0·0958	0·955	
IX	46	54	11·4936	11·6050	0·1114	0·970	
X	40	60	10·4210	10·5199	0·0989	0·950	
XI	32	68	10·5132	10·6133	0·1001	0·952	
XIII	18	82	10·8248	10·9270	0·1022	0·944	
XV	0	100	10·4340	10·5306	0·0966	0·926	0·924

Tabelle 19.

Ausdehnung von Anilin+Nitrobenzol; 49·28 bis 59·78°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 49·28°	Volumen bei 59·78°	Volumzunahme		
						pro 100 *cm³*	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8073	11·9071	0·0998	0·845	0·840
III	82	18	10·3154	10·4003	0·0849	0·823	
IV	75	25	10·6600	10·7526	0·0926	0·869	
V	68	32	10·8549	10·9492	0·0943	0·869	
VI	60	40	10·4161	10·5072	0·0911	0·875	
VII	54	46	10·6470	10·7405	0·0935	0·878	
VIII	50	50	10·0346	10·1231	0·0885	0·882	
IX	46	54	11·4930	11·5948	0·1018	0·886	
X	40	60	10·4308	10·5222	0·0914	0·876	
XI	32	68	10·5427	10·6374	0·0947	0·898	
XII	25	75	10·0170	10·1051	0·0881	0·880	
XIII	18	82	10·8302	10·9250	0·0948	0·875	
XV	0	100	10·4320	10 5201	0·0881	0·845	0·845

Die Versuchsergebnisse stellt nachstehendes Diagramm Fig. 5 dar.

Man sieht, daß besonders in höheren Temperaturintervallen die Ausdehnungskoeffizienten merklich größer sind, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

Die Verhältnisse liegen hier, wo eine Verbindung zwischen Anilin und Nitrobenzol nicht eintritt, ebenso wie bei den binären Mischungen von Phenol—Anilin, zwischen welchen beiden Stoffen eine Verbindung im äquimolekularen Verhältnis existiert.

Wir glaubten uns daher nicht zum Schlusse berechtigt, daß die Verbindung Phenol—Anilin unter merklicher Volumänderung zerfällt.

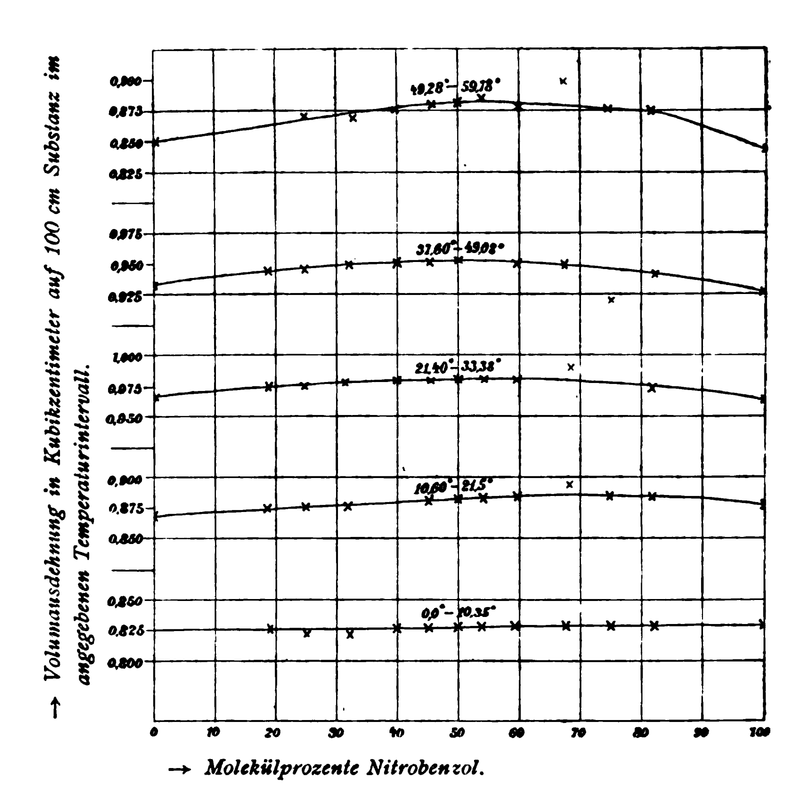


Fig. 5.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei Bildung von der Verbindung Phenol—Anilin wirklich ohne Volumänderung von statten geht, wurde durch direkte Versuche untersucht, ob bei isothermer Mischung von Phenol—Anilin Volumänderung eintritt.

II. Ermittlung der Volumänderungen bei direkter Mischung der Einzelnkomponenten der Systeme Phenol—Anilin, H_2SO_4—H_2O und Nitrobenzol—Anilin.

Zu den Versuchen wurden größere Dilatometer verwendet vom Fassungsraum von zirka 50 bis 40 cm^3, die an einem Ende eine mit Skala versehene Kapillare trugen.

Für die Versuche mit den Systemen Phenol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin war die Kapillare bedeutend enger gewählt, als für die Versuche mit Schwefelsäure—Wasser, wo im Hinblick auf die um eine Größenordnung größere Kontraktion eine weitere Kapillare nötig war. Das andere Ende des Dilatometers trug eine ziemlich lange, enge, dünnwandige Kapillare, durch welche die Füllung des Dilatometers erfolgte. Es wurde nun durch Auswägen mit Quecksilber der Fassungsraum des Dilatometers bis zu einem bestimmten Teilstrich ermittelt. Nun wurde aus diesem Volum berechnet, wie viel von jedem der Stoffe eingefüllt werden müßte, damit nach der Mischung der beiden Stoffe, also im besonderen Falle einmal Phenol und Anilin, ferner H_2SO_4 und H_2O, sowie Anilin und Nitrobenzol, die Zusammensetzung der gemischten Flüssigkeit dem äquimolekularen Verhältnis entsprach.

Es wurde dann also aus Büretten, die an einem Ende geschlossen waren, das berechnete Volumen der spezifisch leichteren Flüssigkeit, also Anilin und Wasser in den besonderen Fällen, durch die am unteren Ende befindliche dünne Kapillare aufgesogen und dann wieder das berechnete Volumen der spezifisch schwereren Flüssigkeit, also Phenol, Nitrobenzol und Schwefelsäure, durch neuerliches Aufsaugen unterschichtet.

War so das Dilatometer bis zur Marke gefüllt, so wurde die Kapillare, durch die aufgesogen worden war, rasch mit einer Stichflamme zugeschmolzen. Das so montierte Dilatometer, in welchem sich die beiden Flüssigkeiten bei einiger Sorgfalt lange Zeit unvermischt hielten, wurde nun in dem p. 744 beschriebenen Kupferkessel, der, mit einer Flüssigkeit bestimmten Siedepunktes beschickt, als Thermostat diente, so lange ruhig stehen gelassen, bis der Meniskus der Flüssigkeit in der mit Skala versehenen Kapillare konstant blieb. Dann

wurden durch vorsichtiges Schwenken die beiden Flüssigkeiten vermischt, neuerdings bis zur Konstanz des Flüssigkeitsmeniskus im Thermostaten gelassen und die eingetretene Volumänderung, die bei den Systemen Phenol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser in einer Kontraktion, bei Nitrobenzol—Anilin in einer Dilatation bestand, an der Skala abgelesen.

Die folgenden Tabellen 20, 21 und 22 geben die Versuchsergebnisse wieder. In der ersten Spalte sind die Versuchstemperaturen der isothermen Mischung, in der zweiten die Summe der Volumina der beiden ungemischten Flüssigkeiten, in der dritten Spalte die abgelesene Volumänderung in Kubikzentimeter eingetragen. In der vierten Spalte ist die Volumänderung pro 100 cm^3 verzeichnet.

Tabelle 20.

Direkte Messung Anilin+Phenol 50+50 Mol.%.

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumkontraktion	
		in Kubikzentimeter	pro 100 cm^3
34·8°	52·511	0·2507	0·477
61·5	52·526	0·2618	0·498
88·1	52·526	0·2449	0·466

Tabelle 21.

Direkte Messung $H_2SO_4 + 1\,H_2O$.

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumkontraktion	
		in Kubikzentimeter	pro 100 cm^3
0°	40·350	3·394	8·411
32·8	40·961	3·263	7·966
64·4	41·701	3·173	7·609
75·1	41·570	3·075	7·397
88·1	41·900	3·035	7·243

Tabelle 22.

Direkte Messung Anilin + Nitrobenzol.

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumdilatation	
		in Kubikzentimeter	pro 100 cm^3
0°	52·526	0·14	0·26
52·7	52·526	0·14	0·26
80·1	52·526	0·14	0·26

Bezüglich der Versuche der Tabelle 20, der Messung der Volumänderung beim System Phenol—Anilin, sei noch bemerkt, daß es wünschenswert war, die Messung einmal bei einer Temperatur durchzuführen, die möglichst nahe der Schmelztemperatur der Verbindung Phenol—Anilin lag. Diese war bei der durch siedenden Äther damals erreichten Temperatur von 34·8°.[1] Da der Schmelzpunkt der einen Komponente der Mischung, d. i. Phenol, bei 41° liegt, so war es, um sich vor allem von der Volumänderung, die beim Schmelzen von Phenol von statten geht, nötig, überkaltetes Phenol zu verwenden, was bei genügender Sorgfalt bei Ausschluß von Keimen von festem Phenol und gutem Fächeln mit einer mäßig warmen Flamme beim Einfüllen des überkalteten Phenols ganz gut gelingt.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse, so sieht man, daß die Volumkontraktion im Intervalle von 34·8 bis 88·1° bei Phenol—Anilin innerhalb der Fehlergrenze des Experiments konstant bleibt. Es ist also in Übereinstimmung mit der Messung der Ausdehnungskoeffizienten der Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin, der nach weiter unten mitzuteilenden Versuchsdaten im genannten Intervall zweifelsohne von statten geht, nicht mit merklichen Volumänderungen verbunden.

Wir werden deshalb zum Schlusse geführt, daß diese bei der Vermischung von Phenol und Anilin stattfindende Volumkontraktion nicht mit Bildung der Verbindung Phenol—Anilin in Zusammenhang zu bringen ist, sondern dem Lösungsvorgang als solchem zukommt.

[1] Vergl. p. 744 unten.

Bei Betrachtung der Volumkontraktionen von reiner 100prozentiger Schwefelsäure, die durch Lösen von der entsprechenden Menge SO_3 in der gewöhnlichen 96prozentigen Säure hergestellt wurde, mit Wasser im äquimolekularen Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen, ist deutlich, vor allem aus beistehendem Diagramme Fig. 6 zu ersehen, daß die Volumkontraktion immer geringer wird, je höher die Temperatur der Mischung ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem bei der Messung der Ausdehnungs-

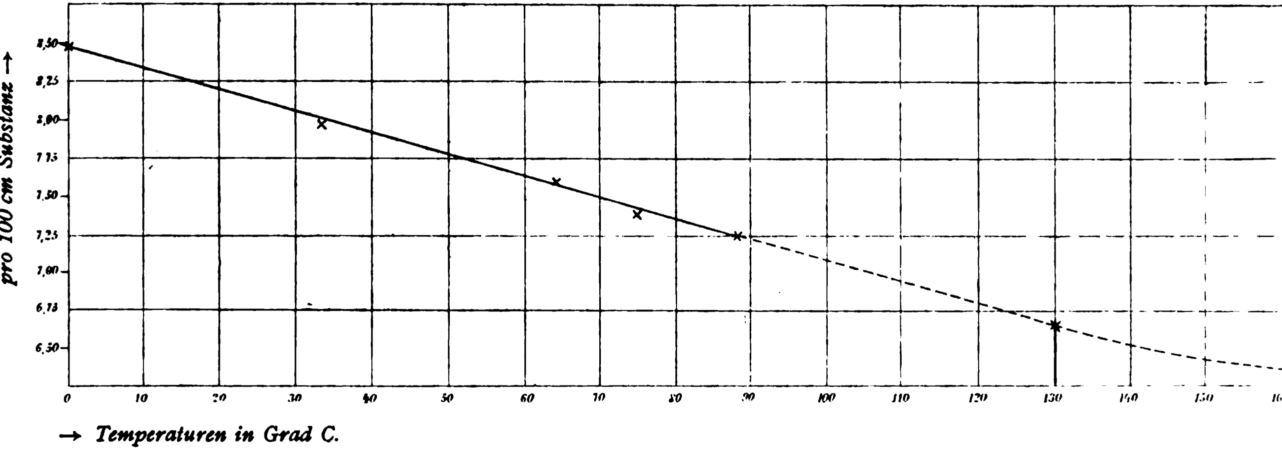


Fig. 6.

koeffizienten erhaltenen Resultate, daß der Zerfall des Hydrats $H_2SO_4 . H_2O$ mit Volumdilatation erfolgt.

Aus dem Umstande, daß einmal, wie die Größe der Maxima der Volumausdehnungskurven zeigt, der Zerfall der Hauptmenge des Hydrats im Intervall zwischen 0° und 88° stattfindet, zum zweiten, wie aus den später mitgeteilten Kurven der inneren Reibung zu sehen ist, die größte Menge des Hydrats bei 130° schon zerfallen sein dürfte, müssen wir schließen, daß nicht die gesamte beobachtete Volumkontraktion bei der Mischung von $H_2SO_4 . H_2O$ mit der Bildung des Hydrats in Zusammenhang zu bringen ist. Denn selbst bei geradliniger Extrapolation der Werte der Tabelle 21 nach Temperaturen vollständigen Zerfalls, d. i. z. B. bei 130°, restieren noch Werte der Volumkontraktion über 6%, die wir nicht der Bildung des Hydrats, sondern dem Lösevorgang als solchem zuschreiben müssen.

Was die Volumänderung bei der Mischung äquimolekularer Mengen von Anilin und Nitrobenzol anlangt, zweier Stoffe, die zu keinerlei Verbindung zusammentreten, so wurde hier eine Volumdilatation beobachtet, die sich mit der Temperatur nicht wesentlich ändert.

III. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin, sowie deren Einzelnkomponenten.

Bekanntlich hat man in der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $v^{2/3} . \gamma$, wo v das Molekularvolumen und γ die Oberflächenspannung bedeutet, ein Mittel in der Hand, Aufschluß über das Molekulargewicht einer Flüssigkeit zu erhalten.[1]

Die molekulare Oberflächenenergie nimmt proportional der Temperatur ab und es ist deren Temperaturkoeffizient für alle einmolekularen Flüssigkeiten 2·1.

Es war nun möglich, daß der Temperaturkoeffizient Δ der molekularen Oberflächenenergie in erster Annäherung additives

[1] Eötvös, Wied. Ann., *27*, 452, 1886.

Verhältnis zeigen würde, wenn man der Berechnung der molekularen Oberflächenenergie einer äquimolekularen Mischung zweier zu keinerlei Verbindung zusammentretender Flüssigkeiten, wie z. B. Nitrobenzol—Anilin, das arithmetische Mittel der Molekulargewichte und als Dichte die Dichte dieser äquimolekularen Mischung bei den entsprechenden Temperaturen zu Grunde legt.

Wir haben dieses vermutete additive Verhalten an einer äquimolekularen Mischung von Anilin—Nitrobenzol in erster Annäherung festlegen können.

Die Methode der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie war im wesentlichsten die von Röntgen und Schneider[1] angegebene.

Eine mit Milchglasskala versehene zylindrische Kapillare tauchte in ein sehr weites Proberohr ein. Letzteres enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit und tauchte in ein sehr großes Becherglas mit Wasser, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Der Radius der Kapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber zu 0·0188 *cm* ermittelt.

Die folgenden Tabellen geben die an reinem Anilin, reinem Nitrobenzol und der äquimolekularen Mischung Anilin—Nitrobenzol erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 23.

Oberflächenspannung Nitrobenzol.

Temperatur	16·5	41·0
Steighöhe	4·157	3·944
Spezifisches Gewicht	1·208	1·185
Radius	0·018888	
γ	46·53	43·30
$\gamma (M/s)^{2/3}$	1015·1	956·9
Δ	$\frac{58 \cdot 2}{24 \cdot 5} = 2 \cdot 3$	

[1] Wied. Ann., *29*, 202, 1886.

Tabelle 24.

Oberflächenspannung Anilin.

Temperatur	33·5	49·0	64·5
Steighöhe	4·68	4·544	4·376
Spezifisches Gewicht	1·011	0·998	0·986
Radius		0·018888	
γ	43·84	42·02	39·98
$\gamma (M/s)^{2/3}$	894·9	864·3	829·0
$\frac{d[\gamma (M/s)^{2/3}]}{dt} = \Delta$	$\frac{30·6}{15·5} = 2·0$		$\frac{35·3}{15·5} = 2·2$

Tabelle 25.

Oberflächenspannung Anilin+Nitrobenzol 50+50 Mol.%.

Temperatur	16·5	40·0
Steighöhe	4·309	4·123
Spezifisches Gewicht	1·116	1·095
Radius	0·018888	
γ	44·56	41·73
$\gamma (M/s)^{2/3}$	939·2	890·9
Δ gef.	$\frac{48·3}{23·5} = 2·0$	
Δ ber. aus Tab. 23 und 24.	2·2	

Die erste Zeile der Tabellen 23, 24 und 25 enthält die Versuchstemperatur, die zweite die Steighöhe in Zentimeter, die vierte den Radius der Kapillare, die fünfte Zeile die nach der Formel $\frac{hrs}{2}$ berechnete Oberflächenenergie γ, wobei h die Steighöhe, r den Radius und s das spezifische Gewicht bei entsprechenden Temperaturen bedeutet. Die folgende Zeile enthält die molekulare Oberflächenenergie $\gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$, wo M das Molekulargewicht bedeutet, die letzte Zeile deren Temperaturkoeffizient pro 10° $\frac{d[\gamma (M/s)^{2/3}]}{dt} = \Delta$.

In der dritten Zeile sind die spezifischen Gewichte bei den untersuchten Temperaturen eingetragen. Sie sind Tabellen der

spezifischen Gewichte von reinem Anilin, reinem Nitrobenzol, sowie verschiedener Mischungen, darunter auch der äquimolekularen dieser beiden Stoffe entnommen, die in erster Linie zur Bestimmung der inneren Reibung dieser Flüssigkeitsgemische, worüber im folgenden Abschnitte berichtet werden soll, aufgenommen wurden. Da jedoch hier und im folgenden die Werte der spezifischen Gewichte von Anilin, Phenol, Nitrobenzol und *m*-Kresol, sowie der entsprechenden äquimolekularen Mischungen bei verschiedenen Temperaturen benötigt werden, so seien an dieser Stelle die Bestimmungen der spezifischen Gewichte von verschiedenen Mischungen von Phenol—Anilin, Anilin—Nitrobenzol, sowie Anilin und *m*-Kresol bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

Tabelle 26.

Spezifische Gewichte Anilin—Nitrobenzol.

Mol. % Anilin	Mol. % Nitrobenzol	Spezifisches Gewicht	
		bei 0°	bei 62·0°
100	0	1·038	0·987
75	25	1·084	1·032
50	50	1·130	1·076
25	75	1·176	1·119
0	100	1·222	1·163

Tabelle 27.

Spezifische Gewichte Anilin—Phenol.

Mol. % Anilin	Mol. % Phenol	Spezifisches Gewicht	
		bei 40·00°	bei 62·50°
0	100	1·058	1·046
25	75	1·0495	1·034
50	50	1·038	1·020
75	25	1·022	1·004
100	0	1·006	0·986

Tabelle 28.

Spezifische Gewichte Anilin+*m*-Kresol.

Mol. % Anilin	Mol. % *m*-Kresol	Spezifisches Gewicht	
		bei 0°	bei 61·50°
0	100	1·049	1·003
25	75	1·0495	1·002
45	55	1·049	1·0005
50	50	1·048	1·000
55	45	1·0475	0·999
75	25	1·044	0·995
100	0	1·0385	0·987

Die gebrauchten spezifischen Gewichte sind aus den in diesen Tabellen erhaltenen Werten extrapolatorisch, eventuell unter Benützung der ermittelten Werte der Ausdehnungskoeffizienten ermittelt worden und in der dritten Zeile der Tabellen über die Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie eingetragen.

Der Mittelwert des Temperaturkoeffizienten einer äquimolekularen Mischung von Nitrobenzol—Anilin beträgt, wie aus Tabelle 25 zu sehen ist, 2·0. Er ist also vom normalen Wert 2·1 nur wenig verschieden, so daß wir für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie additives Verhalten anzunehmen berechtigt sind.

Betrachten wir nun eine äquimolekulare Mischung zweier zu einer Verbindung zusammentretender Stoffe, z. B. Phenol—Anilin. Wäre diese vollständig undissoziiert, so müßte sich diese Flüssigkeitsmischung wie eine bimolekulare Flüssigkeit verhalten, ihr Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie müßte dem Werte bimolekularer Flüssigkeiten, d. i. 1·32 nahekommen. Im Fall jedoch die Verbindung teilweise in die Einzelnkomponenten gespalten ist, was bei der Verbindung Phenol—Anilin nach Berechnungen des einen von uns[1]

[1] R. Kremann, Zeitschr. für Elektrochemie, *12*, 259 (1906).

im Schmelzfluß, d. i. bei 31°, zu 25% der Fall ist, so wird der Wert von Δ je nach dem mittleren Dissoziationsgrad im untersuchten Temperaturintervall zwischen 1·32 und 2·1 liegen müssen, jedenfalls aber bei oder über 1·52, d. i. dem einen Dissoziationsgrad von 25% entsprechenden Wert.

Nachfolgende Tabellen geben in zwei unabhängigen Versuchsreihen die Versuchsergebnisse der Bestimmung von Δ, des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei einer äquimolekularen Mischung von Phenol—Anilin wieder.

Tabelle 29.

Oberflächenspannung von Phenol.

Temperatur	42·5	57·0	71·0
Steighöhe	4·144	4·00	3·830
Spezifisches Gewicht	1·057	1·050	1·042
Radius		0·018888	
γ	40·54	38·87	37·57
$\gamma (M/s)^{2/3}$	801·5	777·9	749·5
Δ	$\frac{23·6}{14·5} = 1·7$		$\frac{28·4}{14} = 2·0$

Tabelle 30.

Oberflächenspannung von Anilin+Phenol (50+50 Mol.%).

Temperatur	33·5	45·5	57·0	69·0
Steighöhe	4·456	4·370	4·276	4·150
Spezifisches Gewicht	1·043	1·034	1·025	1·015
Radius			0·018888	
γ	43·06	41·86	40·61	39·03
$\gamma (M/s)^{2/3}$	862·5	843·4	822·9	796·0
Δ	$\frac{19}{12} = 1·6$	$\frac{20·5}{11·5} = 1·8$	$\frac{27}{12} = 2·3$	

Tabelle 31.

Oberflächenspannung von Anilin+Phenol (50+50 Mol.%).

Temperatur	32·5	47·5	62·5	79·5
Steighöhe	4·400	4·304	4·176	4·008
Spezifisches Gewicht	1·044	1·032	1·018	1·009
Radius		0·018888		
γ	42·26	41·15	39·38	37·47
$\gamma (Ms)^{2/3}$	852·0	830·2	801·8	776·3
Δ	$\frac{21·8}{15} = 1·4$	$\frac{28·4}{15·0} = 1·86$	$\frac{34·5}{17} = 2·2$	

Betrachtet man die Werte von Δ in dem gerade über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturintervall, d. i. zirka zwischen 33 bis 47°, so sieht man, daß er im Mittel 1·5 beträgt. Schon im folgenden Temperaturintervall bis rund 60° ist $\Delta = 1·8$. In über dieser Temperatur liegenden Intervallen ist bereits der normale Wert des Temperaturkoeffizienten erreicht, die Mischung verhält sich wie eine einmolekulare Flüssigkeit, d. h. die Dissoziation der Verbindung muß hier als praktisch vollständig angesehen werden. Der Mittelwert der Dissoziation im Intervall 33 bis 47° muß um 50% liegen, welcher Dissoziationsgrad der Mitteltemperatur von 40° entspricht. Beim raschen Zerfall der Verbindung in flüssiger Phase wird im Schmelzpunkt die Dissoziation bedeutend kleiner sein müssen, so daß der von dem einen von uns im Schmelzfluß berechnete Dissoziationsgrad von 25% sich obigen Versuchsdaten gut anschließt.

Ganz ähnliche Versuchsergebnisse beobachteten wir an dem äquimolekularen System *m*-Kresol—Anilin, welche beiden Stoffe nach Versuchen des einen von uns in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung vom Schmelzpunkte —14·6° zusammentreten.[1]

[1] R. Kremann, Monatshefte für Chemie, *27*, 98 (1906).

Die Oberflächenspannungen von *m*-Kresol und der äquimolekularen Mischung *m*-Kresol—Anilin geben die beiden Tabellen 32 und 33 wieder.

Tabelle 32.

Oberflächenspannung von *m*-Kresol.

Temperatur	16·5	32·5	61·5
Steighöhe	4·120	4·00	3·760
Spezifisches Gewicht	1·037	1·026	1·006
Radius		0·018888	
γ	39·54	37·98	34·90
$\gamma (M/s)^{2/3}$	875·3	846·8	788·2
Δ	$\frac{28\cdot 5}{16} = 1\cdot 8$		$\frac{58\cdot 6}{29\cdot 0} = 2\cdot 0$

Tabelle 33.

Oberflächenspannung von Anilin+*m*-Kresol (50+50 Mol.%).

Temperatur	15·5	30·5	46·5	62·5
Steighöhe	4·336	4·240	4·120	3·992
Spezifisches Gewicht	1·036	1·026	1·011	1·000
Radius		0·018888		
γ	41·57	40·18	38·55	37·81
$\gamma (M/s)^{2/3}$	877·7	855·0	827·5	797·3
Δ	$\frac{22\cdot 7}{15\cdot 0} = 1\cdot 5$	$\frac{27\cdot 5}{16} = 1\cdot 7$	$\frac{30\cdot 7}{16\cdot 0} = 1\cdot 9$	

Man sieht auch hier aus dem Gange der Temperaturkoeffizienten, daß noch über dem Schmelzpunkt die Verbindung *m*-Kresol—Anilin bis zu 50% existenzfähig ist und dann mit steigender Temperatur einem raschen Zerfall unterliegt.

Bei dem Systeme Wasser—Schwefelsäure konnte diese Methode nicht verwendet werden, um einen Rückschluß auf

die Fortexistenz des Hydrats $H_2SO_4 . H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen ziehen zu können, da die eine Komponente des Systems sich durch einen stark abnormen Wert von $\Delta = 0 \cdot 87$ auszeichnet, also selbst stark polymolekular ist, was bei den untersuchten Phenolen nur zu geringem Betrag der Fall ist.

Bevor wir zur Besprechung des nächsten Abschnittes übergehen, der den Versuchen der inneren Reibung der verschiedenen binären Mischungen der untersuchten Systeme gewidmet ist, sei es gestattet, kurz die Kurven der spezifischen Gewichte der Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin zu diskutieren. Folgendes Diagramm Fig. 7 stellt die Abhängigkeit der spezifischen Gewichte von der Zusammensetzung der binären Mischung dar.

Während die Kurve Anilin—Nitrobenzol streng additives Verhalten zeigt, sowohl bei 0° als bei 62·0° — die geringe beobachtete Volumdilatation bei der Mischung äquimolekularer Mengen von Anilin und Nitrobenzol beeinflußt eben im obigen Maßstab das additive Verhalten nicht — weist die Kurve für *m*-Kresol und Anilin, sowie für Phenol und Anilin, sowohl bei 0, beziehungsweise 40°, als auch noch bei 61·5 beziehungsweise 62·5° deutliche Knicke auf.

Dieselben sind derart, daß eben das spezifische Gewicht der äquimolekularen Mischungen größer ist als der Mischungsregel entspricht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der beim Vermischen von Anilin und Phenol beobachteten Volumkontraktion. Dieselbe bleibt der Größe nach auch bei höherer Temperatur unverändert, womit Hand in Hand geht, daß die »Knicke« in den Dichtekurven auch bei höheren Temperaturen fortexistieren. Da dies auch bei Temperaturen der Fall ist, bei denen die betreffenden Verbindungen größtenteils schon zerfallen sind, ist abzuleiten, daß weder die Knicke in den Dichtekurven noch die mit denselben in kausalem Zusammenhange stehende Volumkontraktion mit der Bildung genannter Verbindungen in Zusammenhang zu bringen ist.

Diese Fälle sind typische Beispiele dafür, daß man aus »Knicken« der Dichtekurven nicht schließen darf auf die

Existenz von Verbindungen genannter Art, sondern daß dieselben lediglich durch die beim Lösevorgang als solchem eintretenden Energieänderungen bedingt sind.

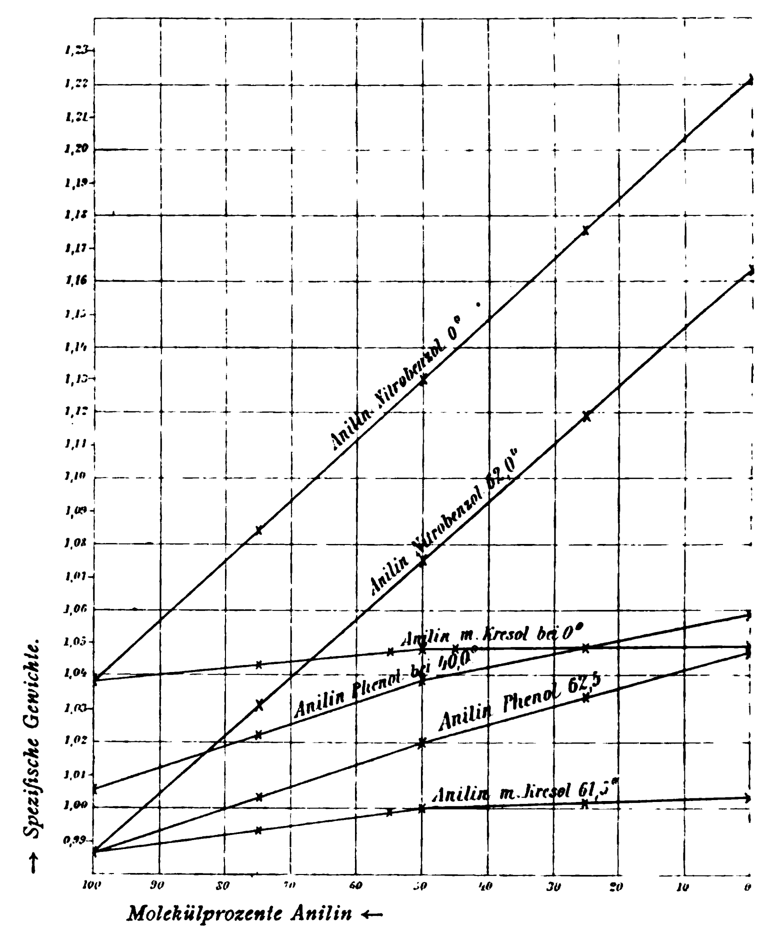


Fig. 7.

IV. Bestimmung der inneren Reibung von den verschiedenen Mischungen der binären Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin, Nitrobenzol—Anilin und H_2SO_4—H_2O bei verschiedenen Temperaturen.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, deutet größere innere Reibung binärer Flüssigkeitsgemische als

der Mischungsregel entspricht, auf Assoziation beider Komponenten.[1] Nimmt man daher die Bestimmung der Reibungskurven binärer Mischungen solcher Stoffe auf, die Verbindungen eingehen, wie Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser, und zwar bei Temperaturen, bei denen diese Verbindungen noch zu größerem Betrage existieren, so wird man solche Reibungskurven erhalten, die obiges Verhalten zeigen. Bei höheren Temperaturen, bei denen obgenannte Verbindungen immer mehr und mehr zerfallen, wird sich die Reibungskurve immer mehr dem additiven Verhalten nähern.

Die Versuchsergebnisse schlossen sich in guter Übereinstimmung den aus den Versuchsdaten in den ersten drei Abschnitten gezogenen Schlüssen über den Dissoziationsgrad der genannten Verbindungen an.

Die Methode der Bestimmung der inneren Reibung der verschiedenen Flüssigkeitsgemische war die im wesentlichsten von Ostwald[2] modifizierte Pouiseuill'sche Methode. Der verwendete Apparat ist in Fig. 8 bei *A* angegeben. Ein zirka 40 cm^3 fassendes zylindrisches Gefäß *bc* trägt an einem Ende ein nicht kapillares Rohr, an das zum Aufsaugen der Flüssigkeit eine Wasserstrahlpumpe angesetzt wurde. Am anderen Ende ist eine Kapillare *cd* angeblasen, die am Ende in ein nicht kapillares Stück *de* ausgeht. Die Kapillare ist, um ihre Länge zu ver-

[1] Nachtrag bei der Korrektur: Von Beck und Ebbinghaus (Zeitschr. f. phys. Chemie, *58*, 436, 1907) wurden ähnliche Überlegungen zum Nachweis der Existenz einiger organischer Molekülverbindungen, darunter Phenol—*p*-Toluidin im Schmelzfluß angewendet. Die Autoren bestimmten die innere Reibung der Einzelnkomponenten, sowie der Mischung, die der äquimolekularen Zusammensetzung beider Stoffe entsprach, bei verschiedenen Temperaturen. Sie fanden, daß die innere Reibung der äquimolekularen Mischung knapp über dem Erstarrungspunkt stark abweicht vom additiven Verhalten. Mit steigender Temperatur wird diese Abweichung immer kleiner, was die Verfasser mit Zerfall der Verbindung in Einklang bringen. Bei der äquimolekularen Mischung von der Verbindung Phenol—*p*-Toluidin ist bei 135° C. die innere Reibung nahe gleich dem Wert, wie er sich aus dem Wert der Einzelnkomponenten berechnet. Bei dieser Temperatur ist der Zerfall der Verbindung *p*-Toluidin—Phenol ein praktisch vollständiger. Dies steht mit den von uns erhaltenen Resultaten bei der analogen Verbindung Phenol—Anilin in gutem Einklang.

[2] Ostwald, Zeitschrift für physik. Chemie, *1*, 285 (1887).

größern und damit der Apparat auch für höhere Temperaturen, bei denen die Ausflußzeiten schon sehr klein werden, verwendet werden kann, stetig spiralig gewunden. Als Thermostat zur Erreichung bestimmter Temperaturen diente ein zylindrisches

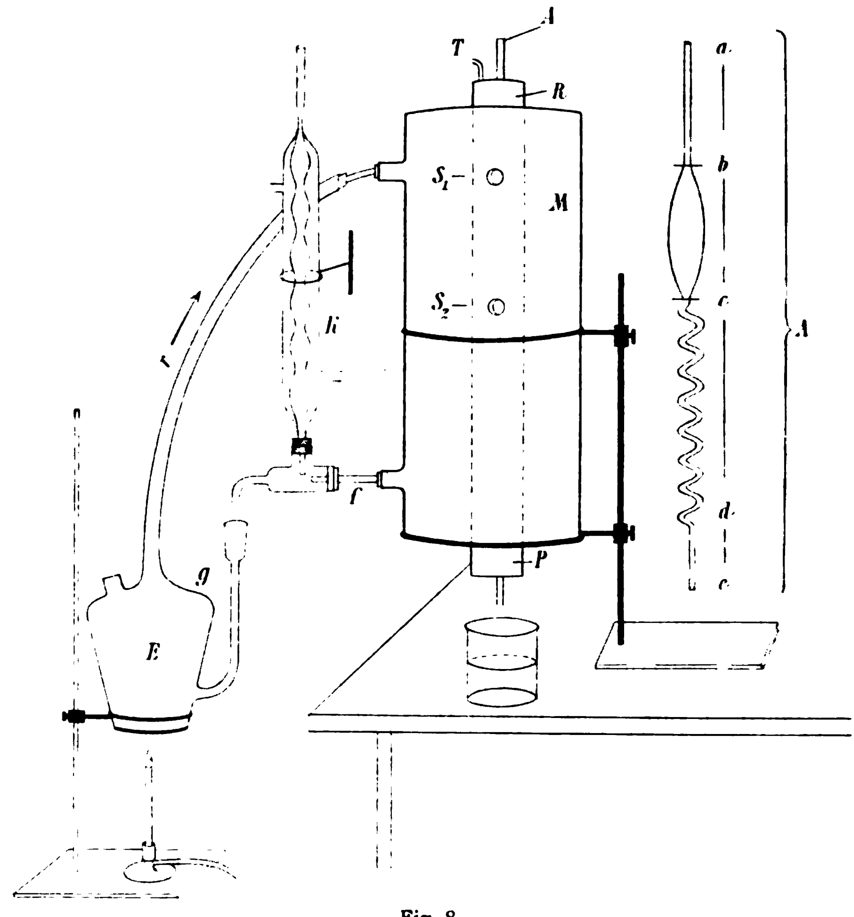


Fig. 8.

Gefäß *M*, in das ein beiderseits offenes Rohr *R* aus Zinkblech eingelötet war. Im Rohre *R* wurde mit einem passenden Kautschukstöpsel bei *P* der Apparat *A* eingepaßt. Das Rohr *R* war behufs guten Temperaturausgleiches mit Wasser, bei Temperaturen über 100° mit Glyzerin gefüllt. Zwecks Ablesung des beim Ausfließenlassen durch die Marken *b* und *c* des Apparats

gehenden Flüssigkeitsmeniskus gingen zwischen dem äußeren M und inneren Gefäßmantel R beiderseits bei s_1 und s_2 horizontal zwei kleinere Röhrchen, die mit Glasfensterchen gut verschlossen waren und für die Ablesung einen guten Durchblick gestatteten. Aus dem Erhitzungsgefäß E strichen Dämpfe bestimmter Flüssigkeiten von gewünschtem Siedepunkte, wie Äther (33°), Aceton (54°), Methylalkohol (zirka 65°), Äthylalkohol (zirka 75°), Wasser (zirka 98°) und Xylol (zirka 128°),[1] durch das Rohr r in den zwischen dem äußeren und inneren Rohre befindlichen Raum, traten durch f aus demselben aus, um dann, kondensiert durch den Kühler K, durch g wieder in das Erhitzungsgefäß zurückzukehren. Durch diese Einrichtung wurde das Wasser, beziehungsweise Glyzerin im Rohre R innerhalb 0·05° auf konstanter Temperatur erhalten, die am eingesenkten Thermometer T abgelesen wurde.

Die innere Reibung wurde in der Weise bestimmt, daß die Ausflußzeiten t bestimmt wurden, in denen der Flüssigkeitsmeniskus von der Marke b bis zur Marke c sank.

Die Berechnung der inneren Reibung η erfolgte nach der Formel:

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}, \qquad (a)$$

wo η_0 als Reibung des Wassers im beschriebenen Apparate A bei 0° als 1 gesetzt wurde; t_0 ist die Ausflußzeit, s_0 das spezifische Gewicht von Wasser bei 0°.

Die Ausflußzeit von Wasser betrug bei 0° 237·8 Sekunden. σ ist das spezifische Gewicht, t die Ausflußzeit der betreffenden untersuchten Flüssigkeitsmischung bei der bestimmten Versuchstemperatur. Die Zeitablesung erfolgte mit einer in Fünftelsekunden geteilten »Rennuhr«.

Die nötigen spezifischen Gewichte sind aus dem Diagramm Fig. 7 extrapoliert, beim System Schwefelsäure—Wasser den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

In folgenden Tabellen 34, 35 und 36 sind die Ergebnisse der Messung der inneren Reibung der verschiedenen Mischungen

[1] Diese Temperaturen sind die bei den Versuchen im Gefäß R erhaltenen Temperaturen, nicht die Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten.

von Phenol—Anilin bei Temperaturen von 33·0, 54·5 und 74·0° wiedergegeben.

Die ersten zwei Spalten dieser wie der im folgenden mitgeteilten Tabellen enthalten die Zusammensetzung der Mischung in Molekülprozenten jeder der beiden Einzelnkomponenten, die dritte Spalte die Ausflußzeiten, die vierte Spalte die spezifischen Gewichte bei der Versuchstemperatur. In der fünften Spalte ist der Wert der inneren Reibung η, wie er sich aus diesen Versuchsdaten nach obiger Formel *(a)* berechnet.

Tabelle 34.

Innere Reibung Anilin+Phenol 33·0°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	482·1	1·011	2·050
90	10	533·4	1·018	2·283
75	25	636·8	1·028	2·753
68	32	722·8	1·033	3·140
60	40	802·3	1·038	3·502
54	46	868·0	1·041	3·800
50	50	925·0	1·044	4·061
46	54	961·3	1·047	4·232
40	60	987·4	1·050	4·360
32	68	998·0	1·053	4·419
25	75	972·3	1·056	4·318
10	90	850·3	1·060	3·790

Tabelle 35.

Innere Reibung Anilin+Phenol 54·5°

(H_2O bei 0° = 1).

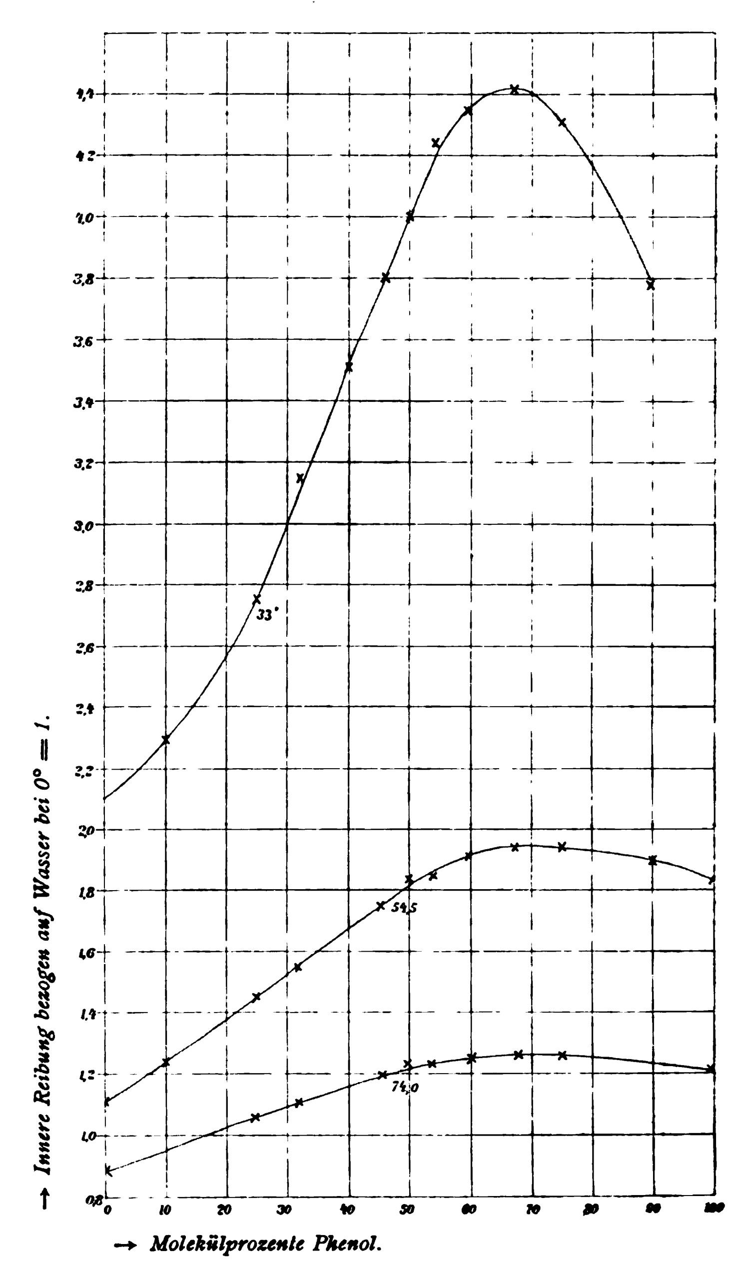
Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	266·8	0·992	1·113
90	10	292·8	0·999	1·230
75	25	341·4	1·010	1·450
68	32	361·6	1·014	1·542
54	46	408·3	1·024	1·759
50	50	424·4	1·027	1·833
46	54	427·8	1·030	1·853
40	60	442·0	1·033	1·920
32	68	445·1	1·037	1·941
25	75	445·1	1·041	1·952
10	90	430·3	1·045	1·891
0	100	412·7	1·050	1·822

Tabelle 36.

Innere Reibung Anilin+Phenol 74°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % C_6H_5OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	215·0	0·978	0·882
75	25	253·0	0·995	1·059
68	32	263·7	1·001	1·110
54	46	280·5	1·009	1·190
50	50	287·3	1·011	1·221
46	54	286·6	1·014	1·222
40	60	290·6	1·018	1·244
32	68	290·8	1·022	1·248
25	75	289·7	1·026	1·250
0	100	279·7	1·040	1·223



4,4
4,2
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
33°
54,5
74,0
→ Innere Reibung bezogen auf Wasser bei 0° = 1.
→ Molekülprozente Phenol.

Fig. 9.

Betrachten wir nun die graphische Darstellung (Fig. 9), die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Zusammensetzung der Mischung darstellt.

Wie man sieht, zeigt die Kurve der inneren Reibung bei einer Temperatur von 33° ein ganz deutliches Maximum. Dasselbe liegt zwar nicht bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung, hat seinen Grund aber zweifelsohne in der Existenz der äquimolekularen Verbindung zwischen Phenol und Anilin. Durch Überkompensation der Einzelnwerte der inneren Reibung der Verbindung und ihrer Einzelnkomponenten kann es ganz gut zu einer derartigen Verschiebung kommen.

Bei einer Temperatur von 54·5° ist das Maximum noch vorhanden, ist aber bedeutend abgeflacht, um bei einer Temperatur von 74° gänzlich zu verschwinden.

Hier nähert sich die Kurve dem additiven Verhalten, was nach Dunstan dem Nichtvorhandensein assoziierter Molekel zuzuschreiben ist. Diese Verhältnisse, die auf raschen Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin im Intervall 33 bis 74° hindeuten, stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Werten der Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie.

Dieselben ergeben, daß die Verbindung Phenol—Anilin bei 40° etwa zur Hälfte noch undissoziiert vorhanden ist und über 60 bis 70° praktisch vollständig zerfallen ist. Dasselbe Resultat, zu dem die Reibungskurven nach den Dunstan'schen Überlegungen führen.

Ganz analoge Resultate erhielten wir beim System *m*-Kresol—Anilin.

Die folgenden Tabellen 37, 38, 39, 40 und 41 geben die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 37.

Innere Reibung Anilin+Kresol 0°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_4OH\,CH_3$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	10620·0	1·049	46·85
10	90	11537·8	1·0495	50·92
25	75	11242·0	1·0495	49·61
35	65	10339·2	1·0495	45·63
45	55	8494·5	1·049	37·38
50	50	7637·3	1·048	33·66
55	45	6485·5	1·0475	28·57
65	35	4419·6	1·046	19·44
75	25	3001·0	1·044	13·17
90	10	1774·6	1·041	7·77
100	0	1304·5	1·0385	5·697

Tabelle 38.

Innere Reibung Anilin+*m*-Kresol 34·10°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_4OH\,CH_3$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	1049·0	1·024	4·517
10	90	1066 6	1·024	4·593
25	75	1054·8	1·024	4·542
35	65	1012·6	1·023	4·356
45	55	927·7	1·022	3·987
50	50	878·2	1·021	3·771
55	45	814·8	1·020	3·495
65	35	693·2	1·019	2·970
75	25	588·7	1·016	2·515
90	10	444·2	1·013	1·892
100	0	381·2	1·010	1·619

Tabelle 39.

Innere Reibung Anilin+*m*-Kresol 64·0° (50+50 Mol.%)

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_4OH\,CH_3$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	369·0	1·001	1·553
10	90	382·8	1·001	1·611
25	75	373·2	1·000	1·569
35	65	365·0	0·999	1·533
45	55	350·5	0·998	1·473
55	45	327·6	0·997	1·373
65	35	305·7	0·995	1·279
75	25	286·0	0·993	1·194
90	10	254·4	0·988	1·057
100	0	233·2	0·985	0·966

Tabelle 40.

Innere Reibung Anilin+*m*-Kresol 76·3°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_4OH\,CH_3$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	291·7	0·991	1·216
10	90	295·2	0·991	1·230
25	75	294·3	0·990	1·225
45	55	282·5	0·988	1·173
55	45	271·8	0·987	1·128
75	25	245·6	0·983	1·015
100	0	210·4	0·975	0·863

Tabelle 41.

Innere Reibung Anilin + *m*-Kresol 95·9° (50 + 50 Mol.%)

(H_2O bei 0° = 1).

Mol.% $C_6H_5NH_2$	Mol.% $C_6H_4OHCH_3$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	229·8	0·978	0·945
10	90	230·0	0·978	0·946
25	75	228·9	0·976	0·939
45	55	223·2	0·973	0·915
55	45	214·8	0·972	0·878
75	25	198·3	0·968	0·807
100	0	179·1	0·960	0·723

Wie aus der graphischen Darstellung Fig. 10 zu ersehen ist, zeigt die Reibungskurve bei 0° ein stark ausgeprägtes Maximum, das bei 94·1° stark abgeflacht, bei 64·0° nur wenig mehr ausgeprägt ist. Über 70°, bei welcher Temperatur aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten praktisch vollständiger Zerfall der Verbindung *m*-Kresol—Anilin abzuleiten ist, nähert sich die Reibungskurve additivem Verhalten, was aus der Kurve bei einer Temperatur von 76·3° und in noch stärkerem Maße bei 95·9° zu konstatieren ist.

Man sieht also, daß man aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Reibungskurven einen Rückschluß ziehen kann auf den Zerfall von Verbindungen, deren Existenz sich durch Maxima in den Reibungskurven kundtut.

Als Beispiel zweier zu keinerlei Verbindung zusammentretender Stoffe wurden Mischungen von Anilin und Nitrobenzol verwendet und deren innere Reibung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Nachfolgende Tabellen 42, 43, 44 und 45 geben die Versuchsergebnisse wieder.

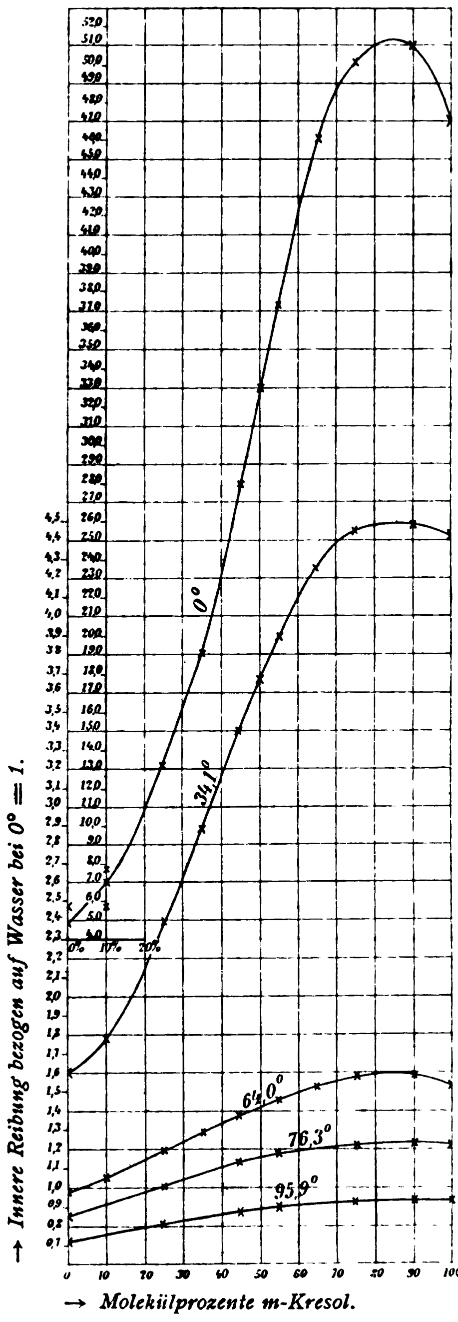

0°
34,1°
64,0°
76,3°
95,9°
→ Innere Reibung bezogen auf Wasser bei 0° = 1.
→ Molekülprozente m-Kresol.

Fig. 10.

Tabelle 42.

Innere Reibung Anilin + Nitrobenzol 0°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	1304·0	1·038	5·692
90	10	928·0	1·056	4·121
75	25	651·8	1·084	2·971
65	35	557·0	1·102	2·582
55	45	475·2	1·121	2·240
50	50	454·8	1·130	2·161
45	55	446·8	1 139	2·140
35	65	402·9	1·158	1·960
25	75	382·4	1·176	1·892
10	90	355·5	1·204	1·801
0	100	348·7	1·222	1·792

Tabelle 43.

Innere Reibung Anilin + Nitrobenzol 34·2°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	329·8	1·010	1·401
75	25	296·0	1·054	1·312
55	45	261·5	1·090	1·199
45	55	251·6	1·108	1·173
25	75	235·1	1·144	1·131
10	90	229·5	1·172	1·131
0	100	227·3	1·191	1·139

Tabelle 44.

Innere Reibung Anilin+Nitrobenzol 65°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	239·8	0·984	0·992
75	25	207·7	1·035	0·902
55	45	193·9	1·068	0·870
45	55	188·9	1·085	0·860
25	75	185·0	1·118	0·869
10	90	177·1	1·143	0·871
0	100	178·0	1·160	0·868

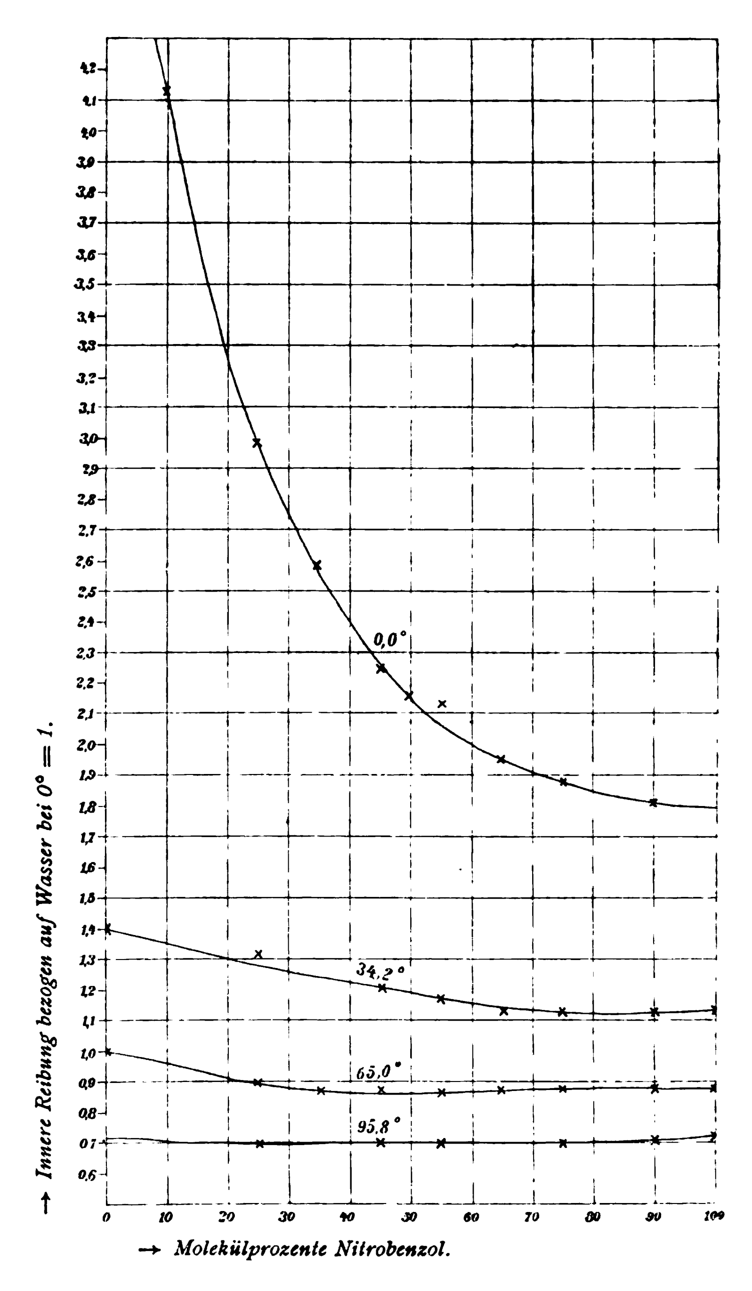
Tabelle 45.

Innere Reibung Anilin+Nitrobenzol 95·8°

(H_2O bei 0° = 1).

Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	179·1	0·959	0·772
75	25	163·7	1·017	0·700
55	45	158·0	1·048	0·696
45	55	155·8	1·063	0·696
25	75	152·5	1·094	0·701
10	90	151·8	1·117	0·715
0	100	151·3	1·132	0·720

Wie aus den im beistehenden Diagramm Fig. 11 eingezeichneten Kurven zu sehen ist, ist das Bild der Kurven ein wesentlich anderes als bei den Mischungen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin.



4,2
4,1
4,0
3,9
3,8
3,7
3,6
3,5
3,4
3,3
3,2
3,1
3,0
2,9
2,8
2,7
2,6
2,5
2,4
2,3
2,2
2,1
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,0°
34,2°
65,0°
95,8°
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
→ Innere Reibung bezogen auf Wasser bei 0° = 1.
→ Molekülprozente Nitrobenzol.

Fig. 11.

Bei Temperaturen von 34·2, 65·0 und 95·8° nähern sich die Kurven stark dem additiven Verhalten, also den Reibungskurven solcher Flüssigkeiten, die keine Assoziation zeigen. Die besonders bei tieferen Temperaturen doch vorhandenen Abweichungen sind ganz anderen Sinnes als die Abweichungen bei den Systemen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin. Die Werte der inneren Reibung der einzelnen Mischungen sind hier nämlich kleiner als nach der Mischungsregel sich berechnen läßt.

Stark ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der Reibungskurve bei 0°, wenngleich es zu keinem ausgeprägten Minimum kommt. Ein solches Verhalten würde nach Dunstan auf Zerfall assoziierter Molekel bei der Mischung der Einzelnkomponenten deuten, was möglicherweise mit der hiebei beobachteten Volumdilatation in Einklang zu bringen wäre.

Bemerkt sei hier nur noch, daß für Messungen bei 0° der Raum zwischen den beiden Röhren *M* und *R* in oben beschriebener Versuchsanordnung mit schmelzendem Schnee gefüllt wurde.

Zum Schlusse haben wir noch die innere Reibung von Wasser—Schwefelsäure-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen studiert.

Die folgenden Tabellen 46, 47, 48, 49 und 50 geben die Versuchsdaten wieder, die das darauffolgende Diagramm Fig. 12 veranschaulicht.

Die Kurven, die Temperaturen von 98·5 und 128° entsprechen, sind in Fig. 12 rechts oben in vergrößertem Maßstab eingetragen.

Wie man sieht, nimmt bei 0° die innere Reibung konzentrierter Schwefelsäure durch Wasserzusatz erst ab, dann bei weiterem Wasserzusatz wieder zu, erreicht bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung ein Maximum, um dann bei weiterem Zusatze stetig zu fallen.

Tabelle 46.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 0°

(H_2O bei 0° = 1).

Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
13·7	3·0	268·6	1·104	1·247
36·1	9·5	395·2	1·284	2·134
54·6	20·0	726·1	1·457	4·449
66·7	27·0	1289·7	1·593	8·640
71·9	31·0	1916·2	1·634	13·167
76·8	38·0	2682·5	1·710	19·290
81·1	44·0	3833·7	1·760	28·374
84·1	49·0	4831·3	1·792	36·412
87·7	54·0	4554·8	1·820	34·860
89·9	62·0	3960·3	1·835	30·560
93·5	72·5	3261·3	1·847	25·330
96·3	82·5	3765·2	1·853	29·340

Tabelle 47.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 33°

(H_2O bei 0° = 1).

Gew. % H_2SO_4	Mol. % H_2SO_4	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
13·7	3·0	180·0	1·084	0·820
36·1	9·5	239·0	1·260	1·266
54·6	20·0	344·5	1·431	2·073
66·7	27·0	530·0	1·564	3·486
71·9	31·0	703·0	1·606	4·748
76·8	38·0	903·0	1·680	6·379
81·1	44·0	1151·5	1·729	8·370
84·1	49·0	1223·5	1·759	9·050
87·7	54·0	1214·5	1·782	9·101
89·9	62·0	1164·0	1·802	8·823
93·5	72·5	1102·7	1·821	8·444
96·3	82·5	1162·5	1·827	8·932

Tabelle 48.

Innere Reibung Schwefelsäure + Wasser bei 63·5°

(H_2O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
H_2SO_4				
13·7	3·0	141·0	1·066	0·647
36·1	9·5	176·5	1·239	0·920
54·6	20·0	238·5	1·411	1·415
66·7	27·0	313·3	1·536	2·024
71·9	31·0	379·4	1·578	2·518
76·8	38·0	444·3	1·652	3·087
81·1	44·0	510·0	1·701	3·648
84·1	49·0	542·6	1·729	3·945
87·7	54·0	544·5	1·761	4·033
89·9	62·0	539·8	1·780	4·076
93·5	72 5	532·6	1·796	4·023
96·3	82·5	545·3	1·802	4·132

Tabelle 49.

Innere Reibung Schwefelsäure + Wasser bei 98·5°

(H_2O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
H_2SO_4				
13·7	3·0	117·4	1·045	0·516
36·1	9·5	144·0	1·217	0·737
54·6	20·0	183 0	1·387	1·064
66·7	27·0	227·0	1·505	1·437
71·9	31·0	254·0	1·548	1·654
76·8	38·0	275·1	1·621	1·875
81·1	44·0	295·1	1·670	2·072
84·1	49·0	307·0	1·694	2·187
87·7	54·0	311·3	1·722	2·254
89·9	62·0	307·6	1·748	2·261
93·5	72·5	312·1	1·768	2·320
96·3	82·5	312·6	1·773	2·331

Tabelle 50.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 128·0°

(H_2O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
H_2SO_4				
66·7	27·0	200·0	1·465	1·232
76·8	38·0	211·3	1·581	1·405
84·1	49·0	220·4	1·649	1·525
87·7	54·0	226·7	1·677	1·598
89·9	62·0	230·4	1·706	1·653
93·5	72·5	236·6	1·731	1·722
96·3	82·5	245·5	1·738	1·794

Bei 0° existiert also nach oben gemachten Erfahrungen das Hydrat zu merklichem Betrage.

Bei 33·0° ist das Bild der Kurve ein ganz analoges. Nur ist das Maximum bedeutend abgeflacht. Der Zerfall des Hydrats ist im Einklange mit den Volumausdehnungskurven, wie sie im ersten Abschnitte des experimentellen Teiles mitgeteilt wurden, stark fortgeschritten.

Auch bei 63·5° ist das Maximum noch zu erkennen, während bei 98·5° dasselbe nur bei der Darstellung im vergrößerten Maßstabe, und zwar nach der Seite der schwefelsäurereicheren Mischung verschoben, ersichtlich wird.

Bei 128° endlich nähert sich die Kurve der inneren Reibung dermaßen dem additiven Verhalten, daß wir, gestützt auf unsere Erfahrung bei Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin, wo aus

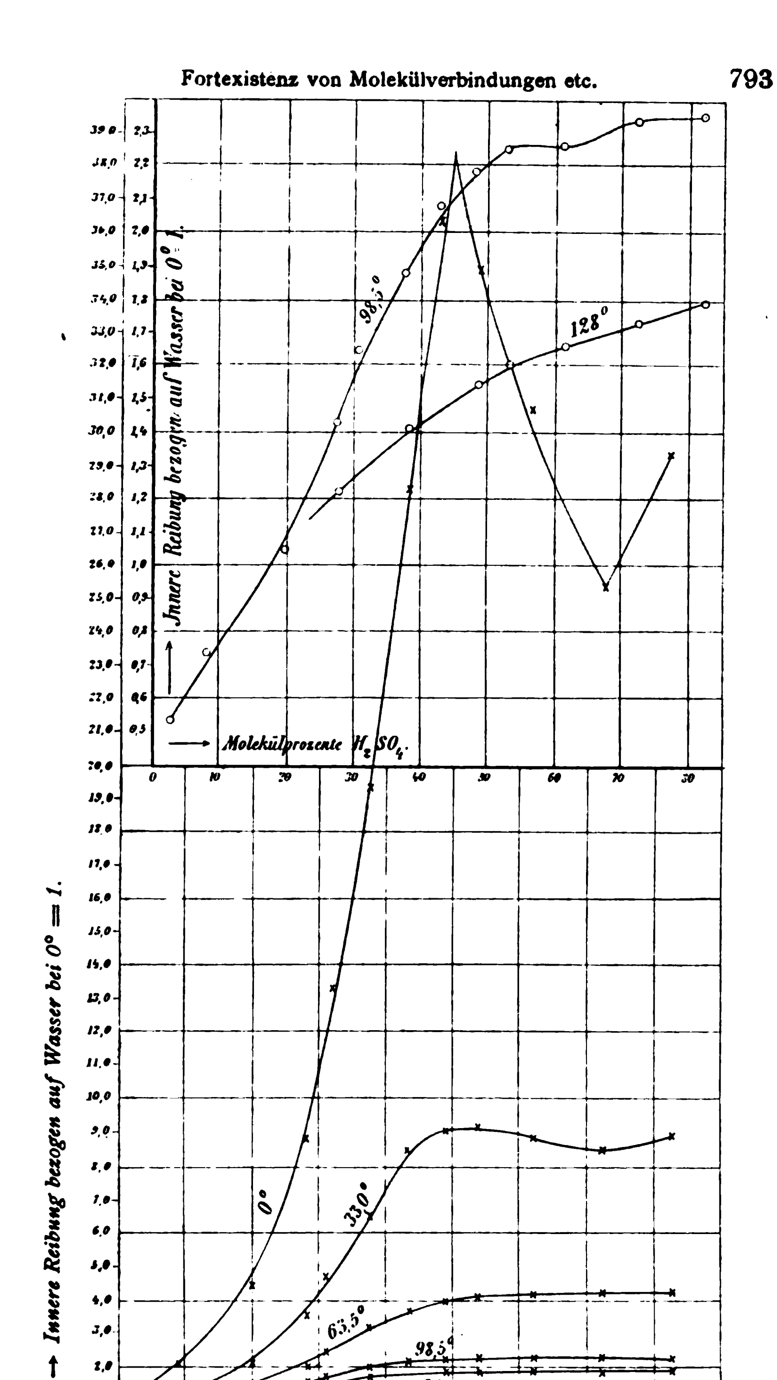

Innere Reibung bezogen auf Wasser bei 0° = 1.
Molekülprozente H_2SO_4.
98,5°
128°
0°
330°
63,5°
98,5°
128,0
→ Innere Reibung bezogen auf Wasser bei 0° = 1.
→ Molekülprozente H_2SO_4.

Fig. 12.

diesem Verhalten im Einklange mit der Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie auf vollständigen Zerfall der betreffenden Verbindungen geschlossen werden konnte, uns zur Annahme berechtigt glauben, daß bei dieser Temperatur das Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$ zum allergrößten Teil in seine Einzelnkomponenten gespalten ist.

Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser

von

R. Kremann.

Nach experimentellen Versuchen der Herren: **E. Bennesch, F. Kerschbaum** und **A. Flooh.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Nach Literaturangaben[1] besitzt eine 22·5% Wasser enthaltende Ameisensäure einen konstanten Siedepunkt von 107° bei 760 *mm*. Einer solchen Säure kommt die formale Zusammensetzung $4\,CH_2O_2 . 3\,H_2O$ zu.

Der Umstand, daß der Siedepunkt dieser Mischung mit dem Druck variiert, läßt schließen, daß ein Hydrat obiger Zusammensetzung nicht existiert, zumal aus Analogiegründen, falls es zu einer Hydratbildung kommt, in der Regel Hydrate zu erwarten sind, die eine einfachere stöchiometrische Zusammensetzung haben, etwa: $CH_2O_2 . H_2O$.

Die gleiche Existenzunwahrscheinlichkeit dürfte dem von Lorin beschriebenen Hydrat: $2\,CH_2O_2 . 3\,H_2O$ einer Ameisensäure mit 37% Wasser zukommen.[2] Es war auf Grund genannter Literaturangaben von gewissem Interesse, zu unter-

[1] Roscoe, Annalen, *125,* 320.

[2] Beilstein, Hdb. d. org. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, p. 393.

suchen, ob und in welchen stöchiometrischen Verhältnissen Wasser und Ameisensäure zu einer Verbindung zusammentreten. Vor allem wäre ein gewisses Interesse vorhanden gewesen, die Existenz eines eventuellen Hydrates der Zusammensetzung $CH_2O_2 . H_2O$ festzustellen. Wir hätten es mit diesem Hydrat formal mit einer Art Orthoameisensäure zu tun.

Denn wenn wir die Ameisensäure als primäres Hydrat von Kohlenoxyd auffassen, würde die Hydratation des Anhydrids CO mit 2 Molekülen Wasser in erster Phase zur gewöhnlichen Ameisensäure

$$C \equiv O + H_2O = \overset{\diagup O}{\underset{H}{C}} - OH$$

in zweiter Phase zu obgenanntem Hydrat führen:

$$\overset{\diagup O}{\underset{H}{C}} - OH + H_2O = \overset{\diagup OH}{\underset{H}{C}} \overset{- OH}{\underset{\diagdown OH}{}}$$

Ich habe deshalb die Herren A. Flooh und F. Kerschbaum im diesjährigen physiko-chemischen Praktikum veranlaßt, durch Aufnahme eines Schmelzdiagrammes wechselnder Mischungen von Ameisensäure und Wasser die Existenz und Zusammensetzung aller möglicherweise in fester Form existierenden Hydrate der Ameisensäure festzustellen. Die Methode war die bekannte, von mir des öftern beschriebene, die Temperaturablesung erfolgte mit einem selbst gefertigten Thermoelement aus Eisen-Konstantan und Spiegelgalvanometer. Die Eichung wurde unter Verwendung von erstarrendem Quecksilber als Fixpunkt durchgeführt.

11·10 Teilstriche entsprachen einer Temperaturänderung von 39·4°. Als Kältebad diente siedende Kohlensäure. Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Wie aus dem beistehenden Diagramm zu ersehen ist, tritt Ameisensäure und Wasser zu keinerlei Verbindung zusammen.

Lösungsgleichgewicht zwischen Wasser und Ameisensäure.

Tabelle I. (A. Flooh.)

Zusatz von Wasser zu Ameisensäure.

Menge 97·40% iger Ameisensäure 9·760 *g*.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozente Ameisensäure von 97·40%	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·00	97·40	48·5	+5·3
0·40	93·58	50·1	—0·4
0·80	90·03	51·75	—6·2
1·30	85·96	53·3	—11·7
1·90	81·54	55·3	—18·8
2·50	77·55	57·3	—25·9
3·20	73·36	59·2	—32·7
3·80	70·11	61·7	—41·5
4·40	67·14	62·9	—45·8
5·00	64·56	64·8	—52·5
5·80	62·52	64·3	—50·8
6·70	57·72	62·3	—43·7
7·70	54·45	61·5	—40·8
8·90	50·71	59·9	—35·1

Tabelle II. (F. Kerschbaum.)

Zusatz von Ameisensäure von 97·40% zu Wasser.

Zusatz von 97·4% iger Ameisensäure	Gewichtsprozente Ameisensäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
a) **Menge Wasser: 9·939** *g*.			
0·607	5·60	51·0	— 3·6
1·335	11·63	51·8	— 6·4

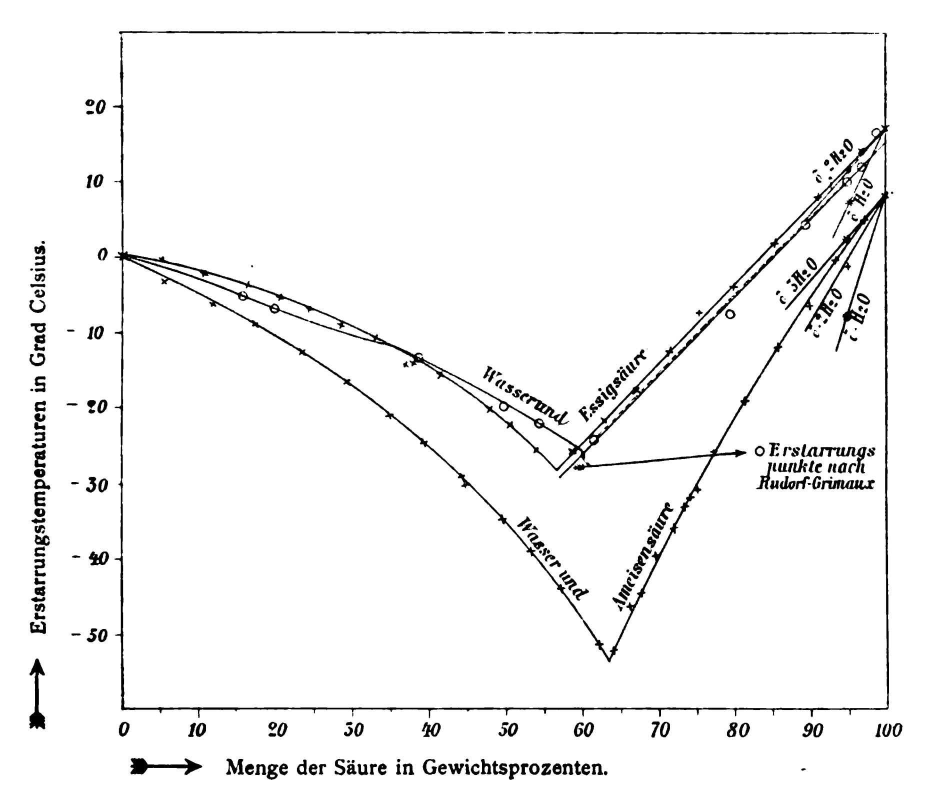
Zusatz von 97·4%iger Ameisensäure	Gewichtsprozente Ameisensäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
2·197	17·63	52·6	— 9·2
3·168	23·54	53·6	—72·8
4·261	29·23	54·6	—16·3
5·475	34·61	55·8	—20·6
6·813	39·62	56·9	—24·5
8·389	44·58	58·4	—29·8
10·568	50·19	59·4	—34·8
b) **Menge Wasser: 5·231** *g.*			
4·467	44·82	58·0	—28·4
6·296	53·21	60·9	—38·7
13·614	69·84	61·1	—39·4
15·419	72·73	60·0	—35·5
17·257	74·75	58·9	—31·6
c) **Menge Wasser: 2·749** *g.*			
6·393	68·13	62·4	—44·0
8·216	72·97	58·6	—38·0
10·276	76·71	57·4	—20·5

Das Schmelzdiagramm zeigt den bei zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretenden Stoffen normalen Verlauf; es stellt zwei sich schneidende stetige Kurven dar. Der eutektische Punkt liegt bei —53·5° und einer Zusammensetzung von 64% Ameisensäure und 36% Wasser.

Aus Analogiegründen war nun zu erwarten, daß auch Essigsäure das gleiche Verhalten zeigen würde. Das von Herrn E. Bennesch aufgenommene Erstarrungsdiagramm

wechselnder Mischungen von Essigsäure und Wasser zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Das aus beistehenden Versuchsdaten konstruierte Diagramm zeigt, daß Essigsäure mit Wasser in keinem Verhältnis zu einer Verbindung zusammentritt. Der eutektische Punkt



liegt bei — 27·5° und einer Zusammensetzung (Tabelle III und IV) von 57·5% Essigsäure und 42·5% Wasser. Über die Erstarrungspunkte wässeriger Essigsäure liegen ältere Versuchsangaben von Rüdorf[1] und Grimaux[2] vor. Dieselben sind in obigem Diagramm mit o eingetragen. Die Erstarrungspunkte sind bei den stärker wasserhaltigen Lösungen, wahrscheinlich

[1] Chem. Ber., *3*, 390.

[2] Jahresber., 1873, p. 24.

Lösungsgleichgewicht zwischen Essigsäure und Wasser.

Tabelle III. (E. Bennesch.)

Zusatz von Wasser zu Essigsäure von 97·09%.

Menge 97·09% Essigsäure: 7·389 *g*.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozente Essigsäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·000	97·09	46·2	13·1
0·510	90·82	47·8	7·6
1·010	85·41	49·7	1·0
1·510	80·61	51·2	— 4·1
2·020	76·24	52·1	— 7·2
2·620	71·70	53·7	—12·7
3·220	67·20	55·3	—18·2
3·920	63·41	56·3	—21·5
4·720	59·22	57·6	—26·1
5·720	54·69	57·3	—25·7
6·720	50·82	56·5	—22·3
7·720	47·45	56·0	—20·6
11·720	37·19	54·3	—14·5

Tabelle IV. (E. Bennesch.)

Zusatz von Essigsäure (97·09%) zu Wasser.

Menge Wasser: 7·310 *g*.

Zusatz von Essigsäure 97·09%	Gewichtsprozente Essigsäure	Galvanometer-ausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·000	0·00	50·0	0·0
0·429	5·44	50·2	— 0·7

Zusatz von Essigsäure 97·09 %	Gewichtsprozente Essigsäure	Galvanometerausschlag	Erstarrungspunkt in Grad Celsius
0·952	11·24	50·7	— 2·4
1·475	16·37	51·2	— 4·1
1·998	20·91	51·7	— 5·5
2·521	24·96	52·0	— 6·9
3·149	29·03	52·8	— 9·6
3·881	33·70	53·2	—11·0
4·718	38·15	54·1	—14·1
5·659	42·16	54·6	—15·8
7·751	50·04	56·0	—20·6
8·797	53·41	56·5	—22·3
9·843	55·75	57·1	—24·4
10·889	58·13	57·6	—26·1

infolge des Einflusses der Überkaltungserscheinungen, meist etwas zu tief bestimmt, so daß man unter deren Zugrundelegung extrapolatorisch für den Erstarrungspunkt der reinen Essigsäure 15·0° finden würde, während unsere Daten zu dem in der Literatur angegebenen Erstarrungspunkt[1] von 16·5° führen.

Der Umstand, daß zur Ermittlung des Prozentgehaltes wasserhaltiger Essigsäure die Bestimmung des Erstarrungspunktes empfohlen wird,[2] dürfte unseren erneuten Messungen einen gewissen Wert beilegen.

Im weiteren sei noch eine Literaturangabe von Sonstadt[3] richtig gestellt, nach der aus einer Essigsäure, die 24 % Wasser enthält, bei 0° reine Essigsäure abgeschieden werden soll. Wie

---

[1] Rüdorf, Chem. Ber., *3*, 390, 16, 75; Petersson, J. pr. Ch. [2], *24*, 296.

[2] Beilstein, Handb. f. org. Chemie, 31. Aufl., Bd. I, p. 400.

[3] Jahresber., 1878, p. 34.

aus obigem Diagramm zu ersehen ist, ist eine Essigsäure genannte Zusammensetzung bei 0° flüssig. Die Fähigkeit, bei 0° reine Essigsäure abzuscheiden, kommt erst einer 15% Wasser enthaltenden Säure zu.

Die bei Ameisensäure und Essigsäure erhaltenen Versuchsergebnisse lassen in Analogie den Schluß zu, daß die einbasischen organischen Säuren zur Hydratbildung nicht neigen.

Ein aus obigen Versuchsdaten zu entnehmendes beachtenswertes Resultat wäre noch hervorzuheben. Berechnet man nämlich aus den Schmelzwärmen der Essigsäure und Ameisensäure[1] die Erstarrungspunktdepressionen für Zusatz von z. B. 5% Wasser, so erhält man obigen Versuchsdaten entsprechende Erstarrungspunktdepressionen nur dann, wenn man das Wasser als bimolekular, beziehungsweise trimolekular annimmt. Die so für 95prozentige Säuren berechneten Depressionen sind im Diagramm mit Sternchen (*) bezeichnet und die zugehörige Molenzahl als $\delta = H_2O$, $\delta = H_2O$, $\delta = 3\ H_2O$ eingetragen.

Diese Tatsache schließt sich den sonstigen bekannten Beobachtungen über die Polymolekularität des Wassers an.

---

[1] Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 2. Aufl. Schmelzwärme für Essigsäure 44·4 cal., für Ameisensäure 57·4 cal.

Zur Kenntnis der Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel

von

R. Kremann und **K. Hüttinger.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumsulfit durch Luftsauerstoff durch geringe Mengen von Alkohol und anderen alkoholartigen Stoffen, z. B. Glycerin, Traubenzucker u. a. katalytisch verzögert wird.[1] Ob nun diese negativen Katalysatoren die Reaktionsfähigkeit vom Natriumsulfit oder die des Sauerstoffes beeinflussen, ist eine offene Frage, deren Beantwortung uns von einem gewissen theoretischen Interesse schien, zumal die bekannte Herabminderung der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffes durch geringe Mengen organischer Stoffe letzteres nicht unwahrscheinlich machte. Wir haben deshalb untersucht, ob dieselben Stoffe, Glycerin oder Traubenzucker, einen verzögernden Einfluß auf eine ganz analoge Reaktion ausüben würden, auf die Bildung von Natriumthiosulfat aus Schwefel und Natriumsulfit.

Im Falle einer Verzögerung auch bei dieser Reaktion wäre zunächst anzunehmen, daß es die Reaktionsfähigkeit des Natriumsulfits ist, die durch genannte negative Katalysatoren beeinträchtigt wird, wenngleich es bei der sonstigen Analogie des Schwefels mit Sauerstoff auch nicht gerade ausgeschlossen wäre, daß auch die Reaktionsfähigkeit des Schwefels wie die des

---

[1] Ostwald, Lehrb. der Anorg. Chemie, p. 496; Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chemie, 26, p. 492 (1898).

Sauerstoffes durch Glycerin, Traubenzucker und andere Stoffe herabgemindert würde. Falls aber bei der Reaktion Natriumsulfat-Schwefel genannte negative Katalysatoren sich unwirksam erweisen würden, wäre wohl zweifelsohne die Annahme gerechtfertigt, daß genannte Stoffe lediglich die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes beeinflussen. Da das Experiment letzteres ergab, müssen wir uns auch der letztgenannten Annahme anschließen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. In Fläschchen, die über 55 cm^3 Inhalt hatten, wurden je 20 cm^3 einer Natriumsulfitlösung eingefüllt, die durch Lösen von gewaschenen Kristallen von Natriumsulfit frisch in Konzentrationen von zirka $^1/_{10}$ molarer Lösung hergestellt wurde. Ihr genauer Titer ist in der ersten Zeile der im folgenden mitgeteilten Tabellen in deren dritten Spalte unter $(a-x)$ in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung zu ersehen.

Dann wurden je ein gestrichenes, zirka 5 cm^3 fassendes Maß gut gewaschener Schwefelblumen und schließlich 35 cm^3 destilliertes Wasser zugegeben, so daß das Fläschchen mit Flüssigkeit vollgefüllt war, und nun mit einem Gummistöpsel verschlossen.

Bei denjenigen Versuchen, bei denen der eventuelle verzögernde Einfluß von Glycerin oder Traubenzucker studiert werden sollte, wurden statt der 35 cm^3 Wasser 35 cm^3 einer Mischung von Wasser und einer Lösung von Glycerin oder Traubenzucker bestimmter Konzentration, deren Zusammensetzung am Kopfe einer jeden Tabelle ersichtlich ist, zugegeben.

Diese so gefüllten Fläschchen wurden in dem von dem einen von uns beschriebenen Schüttelthermostaten[1] bei 51° geschüttelt und in verschiedenen einzelnen Zeitintervallen herausgenommen und der Fortschritt der Reaktion festgestellt. In jedem Fläschchen befanden sich zur besseren gleichmäßigeren Verteilung der Schwefelblumen, um Klumpenbildung zu vermeiden, ein oder mehrere erbsengroße Schwefelkristalle.

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 315 (1905).

Die Beobachtung des Fortschrittes der Reaktion beruhte auf folgenden Überlegungen:

Um Natriumsulfit zu titrieren, läßt man die Sulfitlösung in eine angesäuerte Jodlösung fließen, wobei im wesentlichen sich folgender Vorgang:

$$SO_3'' + H_2O + 2J = SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2J'$$

abspielt, das heißt, auf 1 Mol Sulfit wird 1 Mol Jod verbraucht. Bei der Titration von Thiosulfat mit Jod jedoch wird auf 1 Mol Thiosulfat nur $^1/_2$ Mol Jod verbraucht.

Wenn man also Sulfitlösungen titriert, in denen ein Teil des Sulfits in Thiosulfat übergegangen ist, so wird die verbrauchte Jodmenge um so kleiner sein, je mehr Sulfit in Thiosulfat übergegangen ist, um schließlich bei vollständigem Umsatz auf den halben Wert zu sinken.

Bei den einzelnen Versuchen wurde nun so verfahren, daß die Reaktionsflüssigkeit, nachdem vom überschüssigen Schwefel abfiltriert worden war, in schwach angesäuerte Jodlösung von bekanntem Gehalte fließen gelassen wurde und das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wurde.

Bei genügend raschem Titrieren schadet der Säurezusatz, der für die Titration des Sulfits nötig ist, der Titration des Thiosulfats nicht, da in der verdünnten Lösung, besonders bei Anwesenheit von Sulfit, der Zerfall des Thiosulfats unter Schwefelabscheidung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam von statten geht. Die folgende Tabelle gibt die Daten an, aus denen die Brauchbarkeit der Methode ersichtlich wird:

Na_2SO_3	$Na_2S_2O_3$	Verbrauchte Jodmenge in Kubikzentimeter berechnet	$^1/_{10}$norm. Lösung: gefunden
7·4	5·3	20·1	20·3
			19·9

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt.

In der ersten Spalte sind die Versuchszeiten *t* in Minuten, in der zweiten Spalte die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$normaler Jodlösung, die durch das Reaktionsgemisch zur betreffenden

Zeit t verbraucht wurden, eingetragen, aus der dritten Spalte ergibt sich unter $a-x$ die zur betreffenden Zeit t nicht umgesetzte Menge Sulfit, unter x in der vierten Spalte die zu Thiosulfat umgesetzte Menge, beide in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung.

Die letzte Spalte der Tabellen enthält die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k.

Nachdem die aktive Masse des einen der beiden miteinander reagierenden Stoffe, des Schwefels als festen Körpers, konstant bleibt, wurde k nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnet.

Tabelle 1.

20 cm^3 Na_2SO_3.
35 cm^3 Wasser.

t	Jodtiter	$a-x$	x	k
0 Minuten	41·2	20·6	0·0	.
20 »	30·5	9·9	10·7	0·016
30 »	28·0	7·4	13·2	0·015
45 »	25·0	4·4	16·2	0·015
60 »	23·8	3·2	17·4	0·014
∞	20·6	0·0	20·6	.

Tabelle 2.

20 cm^3 Na_2SO_3.
35 cm^3 Wasser.

t	Jodtiter	$a-x$	x	k
0 Minuten	31·6	15·8	0·0	.
15 »	25·3	9·6	6·2	0·015
25 »	22·8	7·0	8·8	0·014
40 »	20·4	4·6	11·2	0·013
120 »	16 8	1·0	14·8	0·015
∞	15·8	0·0	15·8	.

Tabelle 3.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
35 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	30·6	15·3	0·0	.
30 »	21·6	6·2	9·1	0·013
40 »	19·5	4·1	11·2	0·014
∞	15·3	0·0	15·3	.

Tabelle 4.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
35 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	39·8	19·9	0·0	.
25 »	28·7	8·6	11·3	0·015
40 »	25·0	5·1	14·8	0·015
∞	19·9	0·0	19·9	.

Tabelle 5.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
35 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	28·8	14·4	0·0	.
30 »	19·6	5·2	9·2	0·015
∞	14·4	0·0	14·4	.

Man sieht zunächst aus den Tabellen 1 bis 5, welche die Versuchsergebnisse der Bildung von Natriumthiosulfat aus Natriumsulfit und Schwefel bei 51° bei verschiedenen Anfangskonzentrationen wiedergeben, daß die Konstanz von *k* im Hinblick auf die nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten im Schütteln eine ganz gute ist.

Die Tabellen 7, 8 und 9 zeigen die Versuchsdaten der Bildung von Natriumthiosulfat bei Anwesenheit von Glycerin, dessen Konzentration am Kopf jeder Tabelle ersichtlich ist.

Man sieht, daß die Geschwindigkeitskonstanten in diesen Tabellen innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten aus den Tabellen 1 bis 5, die Versuchen ohne Glycerinzusatz entsprechen, übereinstimmen, daß also Glycerin kaum einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit obiger Reaktion ausübt.

Tabelle 6.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
10 *cm*³ Traubenzuckerlösung $^1/_{500}$molar.
25 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	28·2	14·1	0·0	.
15 »	21·53	7·4	6·7	0·018
30 »	18·00	3·9	10·2	0·018
30 » [1]............	18·3	4·2	9·9	0·017
45 »	16·9	2·8	11·3	0·015
∞	14·1	0·0	14·1	.

[1] Bei diesem Versuch wurden statt 10 *cm*³ $^1/_{500}$molarer Traubenzuckerlösung ebensoviel Glycerinlösung $^1/_{500}$molar verwendet.

Tabelle 7.

20 *cm*³ Na_2SO_4.
25 *cm*³ Wasser.
10 *cm*³ Glycerinlösung $^1/_{500}$molar.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	41·8	20·9	0·0	.
10 »	35·2	14·3	6·6	0·016
15 »	34·1	13·2	7·7	0·013
25 »	30·4	9·4	11·5	0·014
35 »	29·4	8·4	12·5	0·012
45 »	25·7	4·7	16·2	0·014
∞	20·9	0·0	20·9	.

Tabelle 8.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
20 *cm*³ Glycerinlösung $^1/_{500}$molar.
15 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	28·8	14·4	0·0	.
15 »	23·6	9·2	5·2	0·013
30 »	20·1	5·7	8·7	0·013
45 »	17·8	3·4	11·0	0·014
∞	14·4	0·0	14·4	.

Tabelle 9.

20 *cm*³ Na_2SO_3.
25 *cm*³ Glycerinlösung $^1/_{500}$molar.
15 *cm*³ Wasser.

t	Jod-titer	*a—x*	*x*	*k*
0 Minuten	39·8	19·9	0·0	.
10 »	33·6	13·7	6·2	0·014
20 »	29·5	9·6	10·3	0·016
30 »	27·3	7·4	12·5	0·014
∞	19·9	0·0	19·9	.

Die Tabelle 6 gibt die Versuchsergebnisse wieder, wie sie bei Anwesenheit von Traubenzucker statt Glycerin erhalten wurden. Hier sind die Werte der Geschwindigkeitskonstante etwas höher.

Aber auch ein gleichzeitig mit Glycerinzusatz gemachter Versuch zeigte eine etwas größere Geschwindigkeitskonstante, so daß wir den Grund der scheinbar größeren Geschwindigkeit nicht etwa dem Zusatz des Traubenzuckers, sondern äußeren Einflüssen zuschreiben müssen, als welcher bei diesem Versuche eine geringe Temperatursteigerung des Thermostaten beobachtet wurde.

Um einen weiteren Beleg zu erhalten für die aus obigen Versuchen hervorgehende Tatsache, daß die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefel durch Glycerin kaum merklich beeinflußt wird, haben wir noch sechs Versuche angestellt, teils ohne Glycerin, teils mit Glycerin in verschiedenen Konzentrationen, die gleichzeitig ausgeführt wurden.

Die Tabelle 10 gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 10.

20 *cm*³ Na_2SO_3.

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen		Stärke der Glycerinlösung	Zeit	Jodtiter	$a-x$	x	k
	*cm*³ Wasser	*cm*³ Glycerin		Minuten				
	.	.	.	0	34·6	17·3	0·0	.
1	35	0	.	30	23·2	5·9	11·4	0·016
2	35	0	.	60	19·2	1·9	15·4	0·016
3	25	10	$^1/_{500}$ molar	30	23·0	5·8	11·5	0·016
4	25	10	$^1/_{500}$ »	55	20·3	3·0	14·3	0·014
5	0	35	$^1/_{500}$ »	30	23·7	6·5	10·8	0·014
6	25	10	$^1/_{10}$ »	30	23·0	5·8	11·5	0·016
	.	.	.	∞	17·3	0·0	17·3	.

Man sieht, daß die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, die in der letzten Spalte der Tabelle eingetragen sind, in allen Fällen konstant sind, auch bei Versuch Nr. 6. Hier ist die Konzentration des Glycerins eine so beträchtliche, $^1/_{85}$molar, daß, falls auch nur eine geringe Verzögerung durch Glycerin stattfinden würde, entsprechend dem Satze, daß die Verzögerung durch einen negativen Katalysator proportional dessen Konzentration ist, hier die Verzögerung wenigstens sich genügend stark bemerkbar machen würde. So müssen wir also aus den Versuchen schließen, daß bei der Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefel die genannten negativen Katalysatoren, welche die Reaktion zwischen Sulfit und Sauerstoff verzögern, unwirksam sind.

Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 . H_2O$

von

R. Kremann und F. Kerschbaum.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die relativ große Wärmetönung, die mit der Mischung von Schwefelsäure und Wasser verbunden ist, mit der Bildung der Schwefelsäurehydrate, von denen solche der Zusammensetzung $H_2SO_4.H_2O$, $H_2SO_4.2H_2O$, $H_2SO_4.4H_2O$ in fester Form bekannt sind,[1] in Zusammenhang zu bringen ist. Die Mischungswärme des Systems $H_2SO_4.H_2O$ bei zirka 18° wurde von Pfaundler auf indirektem Wege zu rund 69 Kal. pro 1 *g* ermittelt.[2]

Aus Versuchen des einen von uns gemeinsam mit R. Ehrlich geht hervor, daß die Hauptmenge des Hydrates $H_2SO_4.H_2O$ im Intervall 0° bis 130° zerfällt.

Es war nun anzunehmen, daß die Mischungswärmen um so kleinere Werte annehmen würden, bei je höherer Temperatur die Mischungswärme bestimmt würde, infolge des steigenden Zerfalles genannten Hydrates mit der Temperatur.

Nun hat die direkte Bestimmung der Mischungswärmen bei verschiedenen Temperaturen ihre Nachteile, da die Methode einmal durch den Siedepunkt des Wassers bei 100° beschränkt

---

1 Pfaundler und Schnegg, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 71, Sitzung vom 18. Februar 1875; Knietsch, Chem. Ber., *34*, 4069 (1901).

2 Pfaundler, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 71, Sitzung vom 14. Jänner 1875.

ist, das andere Mal durch Verdampfen von Wasser Wärmeverluste zu befürchten sind.

Wir haben deshalb auf indirektem Wege versucht, uns über die vermutete Änderung der Bildungswärme mit der Temperatur zu informieren.

Bestimmt man die spezifische Wärme des Hydrates $H_2SO_4 . H_2O$, so wird sich in Temperaturintervallen, in welchen ein Dissoziationsgleichgewicht zu Recht besteht, zur spezifischen Wärme ein gewisser Betrag der Dissoziationswärme des Hydrates, die dessen Bildungswärme identisch ist, zuaddieren. Nehmen wir also an, die Hauptmenge des Zerfalles würde selbst erst in einem Temperaturintervall von 200° von statten gehen, dann würde sich zur spezifischen Wärme pro 1 *g* und pro 1° der Betrag von 0·35 Kal. addieren müssen, falls wir in der von Pfaundler bestimmten Mischungswärme von 69 Kal. die Bildungswärme des Hydrates $H_2SO_4 . H_2O$ sehen wollen. Es müßten also die spezifischen Wärmen bei Bestimmung durch Abkühlung von Temperaturen, bei denen noch merklicher Zerfall erfolgt, das ist bis 130°, merklich größer sein als bei Abkühlung von noch höheren Temperaturen, bei welchen der Zerfall ein vollständiger ist.

Der absolute Wert der spezifischen Wärme müßte merklich und nicht nur um wenig, wie es die Regel ist, größer sein, als sich nach der Mischungsregel aus den spezifischen Wärmen von Schwefelsäure und Wasser berechnet. Wir haben deshalb die spezifischen Wärmen durch Abkühlung von verschiedenen Temperaturen des Intervalles 33·7 bis 207·1° bestimmt. Folgende Tabelle gibt die in bekannter Weise erhaltenen Resultate wieder. (Siehe Tabelle auf Seite 816 und 817.)

Eine Platinhülse vom Gewicht 11·848 *g* wurde mit einer Schwefelsäure gefüllt, die genau die Zusammensetzung $H_2SO_4 . H_2O$ besaß, und zugelötet. Das so mit 15·731 *g* $H_2SO_4 . H_2O$ gefüllte Platingefäß wurde der Reihe nach auf die Temperaturen gebracht, die in der zweiten Spalte der Tabelle verzeichnet sind. Dies geschah in einem Blechgefäß, dessen Doppelmantel von den Dämpfen siedender Flüssigkeiten bestimmten Siedepunktes (1. Äther, 2. Schwefelkohlenstoff, 3. und 4. Aceton, 5. Methylalkohol, 6. Äthylalkohol, 7. Wasser, 8. Toluol, 9. Xylol,

10. und 11. Anilin, 12. Nitrobenzol) umspült war. Dann wurde das Platingefäß möglichst rasch in ein Kalorimeter, das stets mit $150 cm^3$ Wasser gefüllt worden war, eingebracht.

Das Kalorimeter stand in einem Bottich, der mit schmelzendem Eis gefüllt war, so daß infolge Temperaturkonstanz die Vorperiode fast stets fortfiel. Die korrigierte Anfangstemperatur des Kalorimeters ist in der dritten, die korrigierte Endtemperatur in der vierten Spalte verzeichnet. Die Bedeutung der Zahlen der folgenden Spalten ist aus den Überschriften ganz deutlich zu ersehen.

In der elften Spalte sind die spezifischen Wärmen eingetragen, wie sie sich in bekannter Weise berechnen.

Man sieht, daß die spezifischen Wärmen den ganz normalen Gang zeigen, daß sie mit steigender Temperatur größer werden. Sie stimmen im großen ganzen mit den von Pfaundler[1] gefundenen Werten überein. Sie sind jedoch kleiner, beziehungsweise unter Zugrundelegung der Messungen von Marignac im Mittel ungefähr gleich dem Wert der spezifischen Wärme, wie er sich aus den spezifischen Wärmen von reiner Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasser berechnet. Diese berechneten Werte sind unter Zugrundelegung der Zahlen von Pfaundler in der 13., unter Zugrundelegung der Werte von Marignac in der 14. Spalte der Tabelle eingetragen. Die Regel hingegen ist, daß gerade die spezifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen etwas größer ist, als der Mischungsregel entspricht.[2]

Wir müssen alle diese Versuchsergebnisse in der Weise deuten, daß eben der größte Teil der Wärmetönung, die beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure in äquimolekularem Verhältnis eintritt, nicht auf Rechnung der Hydratbildung zu setzen ist, sondern nur ein kleiner Bruchteil, dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur in den Werten der spezifischen Wärmen nicht zum Ausdruck kommt.

---

[1] Sitzungsberichte der Wiener Akademie, II. Abt., Bd. 56, Sitzung vom 27. Juni 1867.

[2] Bussy und Buignet, Ann. chim. phys. (4), *4*, 5 (1865); Jamin und Amaury, Compt. rend., *70*, 1237 (1870); Duprè und Pagè, Pogg. Enz., *5*, 221, 1871, aus Phil. Trans., 1869.

Spezifische Wärme des

Gewicht der Platinhülse: 11·848 *g*.
Gewicht von $H_2SO_4.H_2O$: 15·731 *g*.

Nummer	Anfangstemperatur des erhitzten Körpers	Korrigierte Anfangstemperatur des Kalorimeters	Korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters	Temperaturdifferenz des erhitzten Körpers Δ	Temperaturdifferenz des Kalorimeters δ	Von Gefäß und Substanz abgegebene Wärmemenge in Kalorien
1	2	3	4	5	6	7
1	33·7	3·85	5·14	28·56	1·29	203·8
2	40·4	3·92	5·48	34·92	1·56	246·1
3	55·7	3·61	5·80	49·90	2·19	345·9
4	55·8	6·06	8·19	47·61	2·13	336·5
5	65·9	2·32	5·10	60·80	2·78	439·1
6	74·9	4·61	7·64	67·20	3·03	478·6
7	99·4	4·91	8·30	91·10	4·11	649·2
8	107·4	1·12	5·82	101·58	4·70	742·5
9	134·0	2·63	8·07	125·93	5·44	859·4
10	173·0	1·81	9·44	163·86	7·63	1205·3
11	179·5	3·32	11·00	168·50	7·68	1213·5
12	207·1	2·29	11·58	195·52	9·29	1467·7

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *3*, 798 (1870).
[2] Ann. chim. phys. (4), *22*, 385 (1871).

Systems $H_2SO_4 . H_2O$.

Wasserwert des Kalorimeters mit Zubehör und Wasser: 157·99.

Vom Gefäß allein abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Vom System $H_2SO_4 . H_2O$ abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Von 1 *g* $H_2SO_4 . H_2O$ abgegebene Wärmemenge in Kalorien	Spezifische Wärme *c* beobachtet	Spezifische Wärme, beobachtet von Pfaundler	Spezifische Wärme, berechnet aus den spezifischen Wärmen von Wasser und Schwefelsäure	
					nach [1] Pfaundler	nach [2] Marignac
8	9	10	11	12	13	14
11·0	192·8	12·26	0·429			
13·5	232·6	14·79	0·424			
19·3	326·6	20·76	0·416	0·448 im Intervall 16 bis 75°.		
18·3	318·2	20·22	0·426			
23·5	415·6	26·42	0·435			
26·0	452·6	28·77	0·428		0·455	0·438
35·2	614·0	39·03	0·428	0·453 im Intervall 18 bis 98°.		
39·2	703·3	43·69	0·440			
48·6	810·8	51·54	0·410			
63·3	1142·0	72 60	0·443			
65·1	1148·0	73·00	0·433			
75·5	1392·2	88·50	0·453			

Die Hauptmenge der Wärmetönung kommt also dem Lösungsvorgang als solchem zu, ganz ebenso, wie von der bei Mischung von Wasser und Schwefelsäure beobachteten Volumkontraktion nur ein Bruchteil mit Bildung des Hydrates in Verbindung zu bringen ist, während der größere Teil der Kontraktion auf Rechnung des Lösevorganges als solchem zu setzen ist.

Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure

von

R. Kremann und **W. Decolle.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Bekanntlich nimmt das Fluor gegenüber den anderen Halogenen eine gewisse Sonderstellung ein. Damit steht das von den übrigen Halogenwasserstoffsäuren verschiedene Verhalten der Fluorwasserstoffsäure im Einklang.

Mallet[1] hatte vor einiger Zeit gefunden, daß die Dampfdichte der gasförmigen Fluorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur auf die Molekularformel H_2F_2 hindeutet.

Gefrierpunktsbestimmungen, die von Paternò und Peratoner in wässeriger Lösung durchgeführt wurden,[2] führen zur Ansicht, daß in nicht allzu verdünnter wässeriger Lösung die Moleküle H_2F_2 vorhanden sein dürften, die erst bei stärkerer Verdünnung in Moleküle HF zerfallen.

Diese Untersuchungen führen also zum Schluß, daß wir es in der Fluorwasserstoffsäure mit einer zweibasischen Säure:

$$\begin{array}{c} H-F \\ | \\ H-F \end{array}$$

zu tun haben, was ja mit der Existenz des sauren Salzes KHF_2[3] im besten Einklang stehen würde.

---

[1] Lieb. Ann., *3*, 189; Chem. News., *44*, 164.

[2] Chem. Zentralb., 1891, Ral. *6*, 306 bis 308.

[3] Berzelius, Gibbs; Sill. Am. Journ. (2), *37*, 355; Jahrbuch 1864, p. 689.

Zur direkten Feststellung der Basizität einer Säure kann man sich der Ostwald'schen Regel,[1] die sich auf die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Neutralsalze mit der Verdünnung bezieht, bedienen. Dieselbe besagt, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Natriumsalze aller einbasischen Säuren von φ (Volum in cm^3) $= 32000$ bis $\varphi = 1024000$ um rund 10 Einheiten, die der zweibasischen Säuren um rund 20, die der dreibasischen um rund 30 u. s. w. zunimmt.

Bezeichnet man diese Zunahme mit Δ und mit n die Wertigkeit der Säure, so ist $n = \frac{\Delta}{10}$.

Wir haben deshalb zur Untersuchung der Basizität der Fluorwasserstoffsäure das Leitvermögen einer $^1/_{32}$- und einer $^1/_{1024}$ normalen Fluornatriumlösung, die durch Neutralisation wässeriger Flußsäure mit aus metallischem Natrium frisch hergestellter Natronlauge hergestellt waren, bestimmt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente uns ein zylindrisch ausgehöhlter Paraffinblock, in dessen Einhöhlung zwei gut platinierte Platinelektroden frei schwebend eingesetzt waren. Die Kapazität dieses Widerstandsgefäßes betrug 0·0724. Die im sonstigen nach Kohlrausch ausgeführte Messung der Leitfähigkeit des fluorwasserstoffsauren Natriums ergab:

φ	W in Ω	K	$\mu = \varphi . K$	$n = \frac{\mu_{32000} - \mu_{1024000}}{10}$
32000	21·65	0·00335	107·2	2·08
1024000	577·20	0·000125	128·0	

Wie zu sehen ist, ergibt sich auch aus der Messung der Leitfähigkeit die Zweibasizität der Flußsäure.

Die daraus resultierende Folgerung, daß wir Fluor als zweiwertiges Element ansehen müssen, wird heute, wo wir die Valenz der Elemente nicht als konstante, sondern als eine dem Wert nach wechselnde Eigenschaft ansehen müssen, kaum solche Schwierigkeiten machen wie einstens.[2]

---

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, *1*, 109 und 529, 1887; *2*, 901, 1888.

[2] Dammer, Handb. der anorg. Chemie, *1*, p. 587, Verl. von Enke, Stuttgart 1892.

Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1907.)

Bekanntlich zerfallen viele Verbindungen beim Schmelzen in ihre Einzelnkomponenten, wie ich a. a. O. ausführlich dargelegt habe,[1] so z. B. die Verbindung Phenol-Anilin, teilweise in Phenol und Anilin. Nebenher ist auch undissoziierte Verbindung Phenol-Anilin vorhanden, es befindet sich diese Verbindung also im Schmelzfluß in einem Dissoziationsgleichgewicht.

Dies ist, wie ich ausführte, der Grund des abnormen Verlaufes der Schmelzkurve beim Zusatz einer Einzelnkomponente zur dissoziierenden Verbindung, in unserm Fall also von Anilin zur Verbindung Phenol-Anilin.

Ich habe vor einiger Zeit versucht,[2] aus den Abweichungen vom normalen Verlauf der Schmelzkurve den Dissoziationsgrad solcher Verbindungen im Schmelzfluß auf elementarem, graphischem Wege abzuleiten, unter Zugrundelegung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der vant' Hoff-schen Formel der Schmelzpunkterniedrigung für konzentrierte Systeme.

---

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, *12*, 736, 1906.

[2] Monatshefte für Chemie, *25*, 1215, 1904.

Jüngst hat van Laar[1] versucht, eine strengere Ableitung für die Bestimmung des Dissoziationsgrades von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen unter Anwendung des thermodynamischen Potentials zu geben.

Zweck der vorliegenden Zeilen ist es nun zu zeigen, inwieweit die nach der van Laar'schen Formel gewonnenen Resultate mit den nach meiner Methode erhaltenen übereinstimmen.

Van Laar leitet die allgemeine Formel für den Verlauf der Schmelzkurve im Falle des Eintretens von Dissoziation im Schmelzfluß ab, zu:

$$-\log \frac{1+\alpha_0}{1-\alpha_0} \frac{(1-\alpha)(1-x)}{1+\alpha\ (1-x)} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right).$$

Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad α der betreffenden Verbindung ermitteln zu können, nimmt van Laar gleichfalls Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von $x (=0 \cdot 1)$ gültiges Näherungsverfahren ein.

Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2 (1+x)}{4 \alpha_0},$$

welche nun gestattet, α_0 den Dissoziationsgrad nach:

$$\alpha_0 = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2 (1+x)}{4 . (T_0 - T)}$$

zu berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α entsprechend niedriger, als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, z. B. Phenol-Anilin und einer Einzelnkomponente z. B. Anilin, deren Konzentration x ist.

---

[1] Kon. Akad. van Wetenschapen te Amsterdam, p. 711 bis 726, 1906.

Vorausgesetzt ist die Kenntnis von Q_0, der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme q und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme λ:

$$Q_0 = q + \alpha_0 \lambda.$$

Der Wert von Q_0 kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung 11 *a* der van Laar'schen Abhandlung:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_0^2}{Q_0} = -\frac{RT_0^2}{q+\alpha\lambda} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 11a)$$

erschlossen werden.

In den folgenden beiden Tabellen sind die Versuchsergebnisse, wie sie seinerzeit beim Zusatz von inerten Stoffen zu den Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure erhalten worden waren, mitgeteilt. In der Spalte 6 ist der aus den dx- und dt-Werten der vierten und fünften Spalte berechnete Wert von Q_0 eingetragen.

Man sieht, daß mit steigendem Wert von dx der Wert von Q_0 immer mehr abnimmt, was sich durch weitergehende Dissoziation der Verbindung infolge des Zusatzes erklärt. Zur Wertbestimmung von Q_0 werden, wie ja die Formel 11 *a* ergibt, nur diejenigen Auswertungen in Betracht zu ziehen sein, in denen dx die Zahl 0·1 nicht oder nur wenig übersteigt.

Betrachtet man solche Werte von Q_0 der Tabelle I, das sind die Versuche 7, 13, 15, so erhält man den Wert von rund 7.770 cal, untereinander mit ganz guter Übereinstimmung.

Die Werte 18 bis 20, die durch Zusatz von *o*-Nitrophenol erhalten wurden, sind deshalb nicht in das Bereich der Betrachtungen zu ziehen, weil *o*-Nitrophenol gegenüber Anilin nicht ganz inert ist.

Es wird also in allen Fällen demjenigen Wert von Q_0, der aus dem kleinsten dx-Wert kalkuliert wurde, also den größten Wert von Q_0 darstellt, die größte Sicherheit zuzuschreiben sein.

Nr.	Menge der Verbindung Phenol-Anilin	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes	dx	dt	Q	Q direkt ermittelt
	1	2	3	4	5	6	7
1	12·770	Äthylalkohol	0·84	0·212	8·0	4870	*a)* bei Abkühlung auf 17·7
2	—	»	2·85	0·501	21·0	4410	
3	8·154	Amylalkohol	0·77	0·167	6·0	5200	7110
4	—	»	1·90	0·338	13·5	6400	
5	8·910	Benzol	1·27	0·255	7·0	4250	*b)* bei Abkühlung auf 18·9
6	—	»	3·07	0·446	14·5	5680	
7	8·42	Toluol	0·46	0·101	2·4	7780	
8	—	»	1·94	0·322	8·5	7000	6740
9	—	»	3·27	0·440	12·5	6580	
10	13·98	*m*-Xylol	1·75	0·182	4·8	6170	
11	—	»	4·85	0·381	11·0	6400	

Nr.	Menge der Verbindung Phenol-Anilin	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes	$d\,x$	$d\,t$	Q	Q direkt ermittelt
	1	2	3	4	5	6	7
12	7·25	Nitrobenzol	2·40	0·336	12·0	5170	
13	8·28	»	0·78	0·126	3·0	7760	
14	—	»	3·38	0·386	13·5	5290	
15	12·70	Nitrotoluol	0·41	0·042	1·0	7760	
16	—	»	1·40	0·138	3·5	7290	
17	—	«	2·84	0·230	7·0	6070	
18	13·61	*o*-Nitrophenol	0·50	0·046	1·0	8500	
19	—	»	1·35	*0·119*	3·0	*7330*	
20	—	»	2·40	0·193	7·0	7140	
21	9·19	Naphthalin	1·37	0·178	5·0	6580	

Menge der Verbindung Phenol-Pikrinsäure	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes	dx	dt	Q ber.	Q direkt bestimmt
1	2	3	4	5	6	7
13·74	Nitrotoluol	0·733	0·110	4·0	6990	
—	—	1·713	0·226	9·7	5920	
—	—	3·028	0·343	16·8	5310	
12·90	Nitrophenol	0·917	0·142	6·0	5880	bei Abkühlung auf 18·57°
—	—	2·555	0·317	15·5	5200	
20·29	Nitrobenzol	1·925	0·201	8·5	6010	
—	—	5·679	0·424	23·5	4480	
27·22	*m*-Xylol	1·709	0·161	6·5	6290	7330
—	—	5·474	0·380	16·0	6040	

Vergleicht man nun die so ermittelten Maximalwerte von Q_0 mit dem durch kalorimetrische Versuche ermittelten Werte von Q_0, die in der folgenden Spalte 7 eingetragen sind, so sieht man, daß die durch Zusatz inerter Stoffe kalkulierten Werte von Q_0 größer sind als die direkt bestimmten Werte.

Unter Festhaltung der Richtigkeit der ersten Werte sind also letztere zu klein. Dies ist aber nicht verwunderlich. Wie ich mit R. v. Hofmann zeigte,[1] sind die im Schmelzen dissoziierenden Stoffe auch weit unter ihrem Schmelzpunkt zu wenn auch geringem Teil in ihre Komponenten noch gespalten. Bei der Bestimmung der Schmelzwärme wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun ist bei dieser Temperatur noch ein Teil der Komponenten unverbunden vorhanden.

Je tiefer man abkühlt, desto höher wird der direkt bestimmte Wert von Q_0, desto mehr wird er sich dem Wert, wie er sich beim Zusatz inerter Stoffe ergibt, nähern. Man sieht dies aus den unter *a* und *b* mitgeteilten Werten von Q_0 in der

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 109 (1906).

Spalte 7 der ersten Tabelle. Bei Abkühlung auf 17·7 ist $Q_0 = 7110$, bei Abkühlung auf 18·9 ist er $Q_0 = 6740$.

Extrapoliert man geradlinig aus den von mir und Hofmann mitgeteilten Werten die bei Abkühlung auf genannte Temperaturen noch restierenden Werte, so ergibt sich, daß bei Abkühlung auf 18·9 noch 2·07 cal, bei Abkühlung auf 17·7 noch 1·75 cal pro 1 *g* Substanz abgegeben werden müßten; pro 1 Mol. sind dann die Zunahmen 667, beziehungsweise 550 cal. Die Schmelzwärmen der direkten Bestimmung sind dann 7407, beziehungsweise 7660 cal, was mit den Maximalwerten der Spalte 6 besser im Einklang steht.

Bei der direkten Bestimmung der Schmelzwärme der Verbindung Phenol-Pikrinsäure erfolgt die Abkühlung auf eine solche Temperatur, bei der ein Dissoziationsgleichgewicht nicht mehr besteht. Der Wert von Q_0, der aus der direkten Bestimmung folgt, ist größer als der aus dem Zusatz inerter Stoffe gefolgerte Wert.

Ist nun der Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung nach der van Laar'schen Formel zu ermitteln, wird es sich nach Dargelegtem empfehlen, für Q_0 die größten Werte, die gefunden wurden, zu verwenden.

Übrigens sei bemerkt, daß die Unterschiede der Werte von Q_0, die zwischen den direkt ermittelten Werten und den durch Zusatz geringer Mengen inerter Stoffe erhaltenen, für die praktische Bestimmung von α_0 nur wenig ausmachen.[1]

Nachfolgende Tabellen geben die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure der Reihe nach wieder.

Man sieht also, daß der Dissoziationsgrad von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen nach der van Laar'schen Formel berechnet, einen bedeutend höheren, ungefähr doppelt so großen Wert hat, als sich nach der graphischen Methode ergibt. Beide Methoden setzen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für konzentrierte Systeme, die graphische Methode außerdem die Gültigkeit der vant' Hoff'schen Formel der Erstarrungs-

[1] Wie aus Gegenüberstellung der Werte von α_0 in den Spalten 5 und 6 ersichtlich ist.

punktdepression voraus. A priori wäre also dem nach der van Laar'schen Formel ermittelten Wert des Dissoziationsgrades die größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben. Untersuchungen über die Fortexistenz der Verbindung Phenol-Anilin in flüssiger Phase, über die ich gemeinsam mit R. Ehrlich berichtet habe,[1] deuten darauf hin, daß noch zirka 10° über dem Schmelzpunkt der Verbindung Phenol-Anilin der Dissoziationsgrad zirka 0·50 beträgt. Da nun andrerseits die Verbindung in flüssiger Phase sehr rasch mit steigender Temperatur zerfällt, wie wir beobachten konnten, dürfte der Dissoziationsgrad im Schmelzpunkt gewiß geringer sein als obiger Wert. Dies spricht also zu Gunsten der graphischen Methode. Worin die Diskrepanz der beiden Werte von α_0 liegt, kann heute nicht entschieden werden.

Menge, Verbindung Phenol-Anilin	Zusatz von Anilin	x	dt	α_0 $Q = 6925$ nach der van Laar'schen Formel	α_0 $Q = 7700$ nach der van Laar'schen Formel	α_0 nach der graph. Methode
1	2	3	4	5	6	7
14·174	1·05	0·131	0·2	0·65	0·58	
	1·45	0·262	1·2	0·48	0·43	0·25
	2·49	0·415	3·3	0·49	0·44	

Menge, Verbindung Phenol-Pikrinsäure	Zusatz von Phenol	x	dt	α_0 $Q = 7330$ nach der van Laar'schen Formel	α_0 nach der graph. Methode
22·93	0·881	0·123	0·2	0·70	
	1·460	0·183	0·5	0·69	0·35
	2·166	0·250	1·0	0·59	

[1] Sitz. Ber. der Wiener Akad., Abt. IIb, Bd. 116 (1907), Sitzung vom 25. April.

Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

Für die Entwässerung von Alkohol durch Kochen mit Kalk unter Rückflußkühlung konnte ich in der Literatur keine genaueren Angaben finden über die erforderliche Zeit und die Kalkmenge, die nötig ist, um aus Alkohol von 92 bis 93 Gewichtsprozenten solchen von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber zu bereiten.

Soubeiran[1] sagt allerdings: »Durch mehrmalige Destillation mit Ätzkalk, wovon man 250 *g* auf 1 *l* nimmt, erhält man ihn (Alkohol von 97 Volumprozenten) wasserfrei. Man kann auch durch einmalige Destillation des Alkohols von 94° (Volumprozenten) über Ätzkalk denselben wasserfrei erhalten, es ist jedoch nötig, daß man einen Überschuß von Kalk, 500 *g* auf 1 *l*, anwende...« Er gibt indessen nicht die Dichte seines »wasserfreien« Alkohols an und, wie eine Zusammenstellung von Mendelejeff[2] zeigt, weisen die älteren Angaben über das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols sehr schwankende Zahlen auf — äußerste Werte $d\frac{20°}{4°} = 0\cdot79777 = 98\cdot55$ Gewichtsprozent (Pierre) und $d\frac{20°}{4°} = 0\cdot78958 = 99\cdot96$ Gewichtsprozente (Drinkwater) —, so daß also früher zum Teil noch recht stark wasserhältige Produkte als »absoluter« Alkohol

[1] Annalen der Pharmacie, *30*, 361 (1839).

[2] Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, *138*, 239 (1869).

bezeichnet wurden. Mendelejeff bereitete sich den absoluten Alkohol folgendermaßen: Alkohol von 80 bis 90 Gewichtsprozenten wurde »viermal mit je einem Stück gebrannten Kalk im Dampfbade destilliert«. So erhielt er Alkohol von 99·05 bis 99·87 Gewichtsprozenten. Nun ließ er Alkohol von $d\frac{20°}{4°} = 0·792 = 99·2$ Gewichtsprozent zwei Tage lang über frisch geglühtem Kalk stehen, so daß der letztere über die Oberfläche des Alkohols hervorragte, dann wurde abdestilliert und mit Ausnahme der ersten Fraktion (zirka $^1/_6$, 99·94 Gewichtsprozent) absoluter Alkohol erhalten.

Mendelejeff bemerkt noch: »Um sicher durch einmaliges Destillieren absoluten Alkohol zu erhalten, muß derselbe kein höheres spezifisches Gewicht haben als 0·792 bei $\frac{20°}{4°}$« (= 99·2 Gewichtsprozent), während, wie oben zitiert, Soubeiran durch bloß einmalige Destillation aus Alkohol von 94 Volumprozenten wasserfreien Alkohol erhalten haben will.

Über die Menge des pro Liter zu verwendenden Kalks gibt Mendelejeff außer der erwähnten Bemerkung, daß der Kalk die Oberfläche des Alkohols überragen müsse, nur noch an, daß man davon viel mehr verwenden müsse als von Baryumoxyd. »Von letzterem genügen 200 *g* auf 1 *l* Alkohol vom spezifischen Gewicht 0·790 bei $\frac{20°}{4°}$ C.« (99·7 bis 99·8 Gewichtsprozent). Das Erhitzen unter Rückflußkühlung empfiehlt zuerst Erlenmeyer,[1] doch destilliert er bei Alkohol von 95% und darüber bereits nach einem halbstündigen bis einstündigen Erhitzen ab. Für Alkohol, der mehr als 5% Wasser enthält, schreibt er die zwei- oder mehrmalige Wiederholung der Operation vor. Über die Kalkmenge macht auch er keine Angaben, ebensowenig gibt er das spezifische Gewicht seines so erhaltenen Alkohols an.

Zu meinen Untersuchungen über die Veresterungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren benötigte ich nun größere

---

[1] Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, *160*, 249 (1871).

Mengen »absoluten« Alkohols, für dessen Bereitung mir solcher von 92 bis 93 Gewichtsprozenten zur Verfügung stand. Ich wollte nun das für so wasserreichen Alkohol von Mendelejeff und von Erlenmeyer vorgeschriebene mehrmalige Abdestillieren vermeiden und bloß durch längeres Erhitzen unter Rückflußkühlung zum Ziel gelangen. Um das beste Verhältnis der Kalk- zur Alkoholmenge ermitteln zu können, variierte ich bei einigen meiner Versuche das pro Liter Alkohol angewendete Kalkgewicht; und um Aufschluß zu bekommen über die unter diesen Umständen zur Entwässerung des Alkohols erforderliche Zeit, wurden mehrmals Proben abdestilliert und ihre Dichten ermittelt. Auf Grund dieser Bestimmungen habe ich dann auch die Konstante der Entwässerungsgeschwindigkeit des Alkohols nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen zu berechnen versucht.

1. Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen Nr. 3 und Nr. 8 bediente ich mich eines nach den Angaben von Dr. F. Wenzel konstruierten kupfernen Destillationsapparates, bei dem man durch Verstellen eines Hahnes den kondensierten Alkohol entweder in den Kessel zurück oder in eine Vorlage abfließen lassen konnte. Alle meine anderen Versuche wurden in Glaskolben von 2 bis 5 *l* Inhalt ausgeführt. Sie tauchten bis zum Halse in große Wasserbäder, die auf etwa 85° erhitzt wurden. Erst um die letzten Partien Alkohol abzudestillieren, wurde die Temperatur der Bäder auf 95 bis 100° gesteigert. Die Kolben waren mit doppelt durchbohrten Korken verschlossen; durch die eine Bohrung reichte ein Rückflußkühler, durch die zweite Bohrung ein mit einem absteigenden Kühler verbundenes Hahnrohr. Um das Fortschreiten der Entwässerung verfolgen zu können, wurde von Zeit zu Zeit letzterer Hahn geöffnet und je etwa 50 cm^3 abdestilliert, wovon die ersten 20 cm^3 getrennt aufgefangen, vom Reste aber das spezifische Gewicht bestimmt wurde.[1] Sodann

[1] Diese Art der Prüfung der Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisches durch Prüfung der Zusammensetzung der ersten sehr kleinen abdestillierten Fraktion ist nicht streng richtig, da bei Flüssigkeitsgemischen die Zusammen-

wurde das den Rückflußkühler verschließende Chlorcalciumrohr für einige Sekunden abgenommen und die $50 cm^3$ zurückgegossen, was mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringe Hygroskopizität des Alkohols [1] und dessen relativ große Menge (1 bis 4 *l*) ganz unbedenklich war. Das spezifische Gewicht des Alkohols wurde mit dem bei meinen Untersuchungen über die Veresterung der Benzoesäure [2] beschriebenen Pyknometer bestimmt, und zwar stets für 25°, auf welche Temperatur das Pyknometer in dem für meine Veresterungsversuche benützten Ostwald'schen Thermostaten gebracht wurde. Bei mehrmaligen Bestimmungen des gleichen Alkohols betrug der Unterschied

---

setzung von Flüssigkeit und Dampf im allgemeinen nicht gleich ist. Nun hat ein Alkohol-Wassergemisch bei 96 Gewichtsprozent ein Siedepunktminimum. [Bei 78·174° (760 *mm*) nach W. A. Noyes und R. R. Warfel, Journal of the American Chemical Society, *23*, 463 (1901); Young und Fortey geben 95·57 Gewichtsprozent für das konstant siedende Alkohol-Wassergemisch (78·15°, 760 *mm*) an. Journal of the Chemical Society of London, *81*, 717 (1902.)]

Unter 96% muß daher der Dampf wasserärmer sein — die *k*-Werte daher zu groß ausfallen —, bei 96% haben Dampf und Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung — die *k*-Werte sind richtig —, über 96% ist der Dampf wasserreicher — die *k*-Werte sind zu klein.

Doch ist dieser Unterschied nicht sehr bedeutend, wovon ich mich durch einen Versuch überzeugte: Von 1·5 *l* Alkohol [$d\frac{25°}{4°} = 0·80852 = 91·87$ Gewichtsprozent, entsprechend 3·648 Molen H_2O im Liter bei 25° (w)] wurden zirka 60 cm^3 abdestilliert, die ersten 30 cm^3 verworfen, die zweiten 30 cm^3 zeigten $d\frac{25°}{4°} = 0·80668 = 92·53$ Gewichtsprozent, entsprechend $w = 3·345$, der Rückstand zeigte $d\frac{25°}{4°} = 0·80867 = 91·80$ Gewichtsprozent, $w = 3·681$. Dieser Unterschied, der mit steigendem Prozentgehalt rasch abnimmt, kann zumal mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Zeitbestimmung noch als innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gelegen betrachtet werden.

Die Schlußbestimmungen sind jedenfalls fast streng richtig, da die Entwässerung fast durchwegs so weit fortgesetzt wurde, bis die erste Fraktion 99·95% zeigte, die Konzentration der Flüssigkeit also 99·96 bis 99·99% betragen mußte.

[1] Vergl. Ber. der Deutschen chem. Ges., *38*, 3616 (1905); Monatshefte für Chemie, *27*, 546 (1906).

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 546 (1906).

der gefundenen Dichten höchstens 0·00005, entsprechend zirka 0·016 Gewichtsprozenten.

Für den zu einigen[1] meiner Versuche verwendeten Kalk ergaben drei nach Lunge[2] ausgeführte Bestimmungen 79·0, 80·7, 80·5% CaO und 4·6, 4·6, 3·4% $CaCO_3$.

In den folgenden Tabellen ist unter A die Menge des verwendeten Alkohols in Litern angeführt, unter K die Kalkmenge in Kilogrammen, unter $d\frac{25°}{4°}$ die Dichte des Alkohols (reduziert auf den luftleeren Raum), unter Gewichtsprozent der Gehalt des Alkohols in Gewichtsprozenten.

k ist $\frac{1}{t}\log\frac{w}{w-x}$, wenn w die Mole Wasser im Liter Alkohol bei 25° bedeutet, x die bis zur Zeit t — gemessen in Stunden vom Moment, da der Alkohol zu kochen begann, bis zum Augenblick, da die Hälfte der betreffenden Probe überdestilliert war — dem Alkohol pro Liter entzogenen Wassermole. Die für $t = 0$ angegebenen Zahlen von $d\frac{25°}{4°}$; Gewichtsprozent;[3] $w-x$[4] beziehen sich auf den noch nicht mit Kalk versetzten Alkohol.

Bei jenen Versuchen, die mehrere Tage hindurch fortgesetzt wurden und der Alkohol somit immer während der Nacht bei Zimmertemperatur (12 bis 18°) über Kalk stand, wurde diese Zeit (12 bis 16^h) vernachlässigt; denn macht man die Annahme, daß auch die Trocknungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung von 10° verdoppelt wird — was durch den später angegebenen, bei zirka 20° ausgeführten Versuch angenähert bestätigt wird —, so würden 16^h bei 15° etwa $0·2^h$ bei 80° entsprechen, was bei dem starken Schwanken der Konstanten gerade bei solchen Versuchen nicht in Betracht kommt.

---

[1] Für Versuch Nr. 1, 10 und 11.

[2] Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., I, 427.

[3] Berechnet nach den Zahlen von Mendelejeff (l. c.).

[4] Es wird also da der Wert von w angegeben.

Immerhin habe ich dies in den Tabellen kenntlich gemacht. Ein Sternchen bei der Zeitangabe bedeutet, daß vorher der Alkohol während der Nacht über Kalk gestanden hatte.

2. Versuche.

Tabelle 1.

$$A = 1\cdot 00;\quad K = 0\cdot 246;\quad \frac{K}{A} = 0\cdot 246.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichtsprozent	$w-x$	k
0	0·80575	92·87	3·189	—
1·5	0 79798	95·36	2·055	0·127
4·0	0·79157	97·88	0·932	0·134
*5·0	0·78933	98·65	0·591	0·146 [1]
8·0	0·78755	99·25	0·328	0·124
*19	0·78622	99·68	0·140	0·072
26	0·78598	99·76	0·105	0·057
*27	0·78554	99·90	0·044	0·069
33	0·78545	99·93	0·031	0·061

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·133

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·065

Gesamtmittel.....0·099

Tabelle 2.

$$A = 2\cdot 20;\quad K = 0\cdot 60;\quad \frac{K}{A} = 0\cdot 277.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichtsprozent	$w-x$	k
0	0·80805	92·03	3·578	—
1	0·80322	93·80	2·766	0·112
3	0·79564 [2]	96·51	1·545	0·122

---

[1] 0·140, wenn man die Zeit bei Zimmertemperatur (16^h) gleich $0\cdot 2^h$ bei 80° setzt.

[2] $d\frac{24\cdot 9^\circ}{4^\circ}$.

t	$d\frac{25°}{4°}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
7	0·78904	98·77	0·539	0·117
*9·5	0·78826	99·02	0·429	0·097
12·5	0·78714	99·42	0·254	0·092
*19	0·78647	99·60	0·174	0·071
23	0·78612	99·70	0·131	0·062
*28	0·78603	99·73	0·118	0·053
180 *g* Kalk zugesetzt.				
31	0·78588	99·79	0·092	0·051
36	0·78567	99·86	0·061	0·049
*44	0·78525	99·97	0·013	0·055

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent...0·108

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent...0·062 (0·057) [1]

Gesamtmittel...0·091 (0·080) [1]

Tabelle 3.

$$A = 4·00;\quad K = 1·5;\quad \frac{K}{A} = 0·375.$$

t	$d\frac{25°}{4°}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k [2]
1	0·79985	95·03	2·207	—
8	0·78813	99·06	0·430	0·101
*9	0·78748	99·27	0·319	0·105
17 [3]	0·78572 (?)	99·84 (?)	0·070 (?)	0·094 (?)
*22	0·78587	99·79	0·092	0·066
*27	0·78575	99·83	0·074	0·057
29	0·78558	99·88	0·052	0·058
32	0·78547	99·92	0·035	0·058

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent...0·103

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent...0·060

Gesamtmittel...0·074

---

[1] Mit Einbeziehung der drei letzten Bestimmungen.

[2] Berechnet nach Gleichung $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{w - x_1}{w - x_2}$.

[3] Wurde in die Berechnung der Mittelwerte nicht einbezogen.

Tabelle 4.

$$A = 2 \cdot 75; \quad K = 1 \cdot 0; \quad \frac{K}{A} = 0 \cdot 36.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0·5	0·80347	93·71	2·805	—
7·0	0·78800	99·10	0·394	0·131
*15	0·78648	99·60	0·175	0·083
24	0·78570	99·84	0·070	0·068
*34	0·78528	99·98	0·009	0·075

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·112

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·072

Gesamtmittel.....0·092

Tabelle 5.

$$A = 2 \cdot 00; \quad K = 0 \cdot 75; \quad \frac{K}{A} = 0 \cdot 375.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0	0·80088	94·65	2·375	—
4·5	0·78756	99·25	0·328	0·191
*6·5	0·78598	99·76	0·105	0·208
11·5	0·78546	99·92	0·035	0·159
*16·5	0·78532	99·96	0·017	0·129

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·191

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·165

Gesamtmittel.....0·178

Tabelle 6.

$$A = 2\cdot00; \quad K = 0\cdot80; \quad \frac{K}{A} = 0\cdot40.$$

t	$d\frac{25°}{4°}$	Gewichtsprozent	$w-x$	k
0	0·80822	91·97	3·601	—
5	0·79073	98·17	0·802	0·130
7	0·78788	99·13	0·380	0·139
*11	0·78700	99·44	0·245	0·106
18	0·78664	99·54	0·201	0·070
*30	0·78612	99·70	0·131	0·048

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·125

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·054

Gesamtmittel.....0·099

Tabelle 7.

$$A = 2\cdot00; \quad K = 0\cdot80; \quad \frac{K}{A} = 0\cdot40.$$

t	$d\frac{25°}{4°}$	Gewichtsprozent	$w-x$	k
0	0·80514	93·09	3·087	—
5	0·79152	97·90	0·922	0·105
8	0·78835	98·99	0·442	0·106
*16	0·78625	99·67	0·143	0·083
*24	0·78567	99·87	0·057	0·072
*32	0·78538	99·95	0·022	0·080

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·106

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·078

Gesamtmittel.....0·089

Tabelle 8.

$$A = 4 \cdot 00: \quad K = 2 \cdot 00; \quad \frac{K}{A} = 0 \cdot 500.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0	0·80356	93·67	2·823	—
4	0·78623	99·68	0·140	0·326
6	0·78560	99·88	0·052	0·287
*6·5	0·78547	99·92	0·035	0·294
14·5	0·78524	99·99	0·004	0·194

Ar. Mittel.....0·275 (0·302)[1]

Tabelle 9.

$$A = 3 \cdot 500; \quad K = 1 \cdot 932; \quad \frac{K}{A} = 0 \cdot 552.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0	0·80744	92·25	3·472	—
0·3	0·80348	93·70	2·809	0·306
1·0	0·79742	95·87	1·828	0·279
1·4	0·79328	97·29	1·193	0·331
1·5	0·79274	97·48	1·109	0·330
2·1	0·78980	98·49	0·664	0·342
3·5	0·78684	99·48	0·227	0·339
4·8	0·78594	99·77	0·100	0·321
6·3	0·78548	99·92	0·035	0·317
8·2	0·78528	99·98	0·009	0·317

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·321

Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·318

Gesamtmittel.....0·320

[1] Ohne letzten Versuch.

Tabelle 10.

$$A = 2{\cdot}000;\quad K = 1{\cdot}200;\quad \frac{K}{A} = 0{\cdot}600.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0	0·80774	92·17	3·508	—
0·3	0·80384	93·49	2·905	0·27
1·8	0·79058	98·22	0·781	0·36
4·0	0·78612	99·79	0·091	0·40
6·8	0·78532	99·97	0·013	0·36

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·32
Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·38
Gesamtmittel.....0·35

Tabelle 11.

$$A = 3{\cdot}000;\quad K = 2{\cdot}450;\quad \frac{K}{A} = 0{\cdot}817.$$

t	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$	Gewichts-prozent	$w-x$	k
0	0·80657	92·56	3·331	—
0·7	0·79446	96·89	1·371	0·55
2·2	0·78698	99·43	0·249	0·47
3·1	0·78588	99·79	0·092	0·50
4·0	0·78568	99·85	0·065	0·43
5·2	0·78552	99·90	0·044	0·36
*7·2	0·78525	99·99	0·004	0·41

Ar. Mittel unter 99·5 Gewichtsprozent.....0·51
Ar. Mittel über 99·5 Gewichtsprozent.....0·43
Gesamtmittel.....0·45

Zur besseren Übersicht stelle ich in der folgenden Tabelle noch die Mittelwerte der Konstanten der einzelnen Versuche, geordnet nach steigenden Werten von $\frac{K}{A}$ zusammen. Versuch Nr. 5, bei dem der zu trocknende Alkohol um etwa 2% stärker war als bei den übrigen Versuchen, ist in diese Zusammenstellung nicht aufgenommen.

Tabelle 12.

Versuch Nr.	$\frac{K}{A}$	Ar. Mittel der k-Werte unter 99·5%	über 99·5%	Gesamt
1	0·246	0·131	0·065	0·099
2	0·277	0·108	0·062	0·091
4	0·36	0·112	0·072	0·092
3	0·375	0·103	0·060	0·074
6	0·40	0·125	0·054	0·099
7	0·40	0·106	0·078	0·089
8	0·50	—	0·275	0·275
9	0·552	0·321	0·318	0·320
10	0·600	0·32	0·38	0·35
11	0·817	0·51	0·43	0·45

Bei der Betrachtung obiger Zusammenstellung fällt zunächst die sehr starke Vergrößerung der Entwässerungsgeschwindigkeit auf, wenn $\frac{K}{A}$ von 0·4 auf 0·5 gesteigert wird, ferner, daß die k-Werte bei Versuchen, wo $\frac{K}{A} \gtreqless 0 \cdot 4$ von 99·5 Gewichtsprozenten ab sehr stark sinken — im Durchschnitt auf etwa 60% des Mittels unter 99·5 Gewichtsprozenten —, während ein solcher Gang der Konstanten bei den Versuchen mit $\frac{K}{A} > 0 \cdot 5$ nicht zu bemerken ist.

Bei den Versuchreihen Nr. 1 und 2, wo mit den relativ kleinsten Kalkmengen gearbeitet wurde, läßt sich dies vielleicht damit erklären, daß zur Entwässerung von 99·5 Gewichtsprozenten ab nur mehr sehr wenig ungelöschter Kalk zur Verfügung stand. Denn bei Nr. 1 mußten dem Liter 92·87 prozentigen Alkohols zur Entwässerung bis 99·5 Gewichtsprozent 54 *g*, bis zur völligen Entwässerung 58 *g* Wasser entzogen werden, wozu 168 *g*, beziehungsweise 181 *g* Kalk erforderlich waren, während im ganzen nur 246 *g* 80% Kalk, entsprechend 0·197 *g* CaO, vorhanden waren. Bei Nr. 2 verbrauchten die 2·2 *l* Alkohol von 92·03 Gewichtsprozent bis 99·5 Gewichtsprozent

für 134*g* Wasser 417*g* Kalk, bis 100 Gewichtsprozent für 143*g* Wasser 445*g* Kalk; vorhanden waren 480*g* reiner Kalk. Bei Nr. 3, 4, 6, 7 ist dagegen diese Erklärung nicht zulässig.

Für $\frac{K}{A} = 0 \cdot 25$ bis $0 \cdot 4$ ist die Konstante unabhängig von der pro Liter Alkohol verwendeten Kalkmenge.[1] Die k-Werte schwanken unregelmäßig um das Mittel 0·091 (0·115 unter 99·5 Gewichtsprozent). Von $\frac{K}{A} = 0 \cdot 4$ bis $0 \cdot 5$ nehmen die k sehr rasch, von da ab wieder langsamer zu.

Für $\frac{K}{A} = 0 \cdot 5$ bis $0 \cdot 82$ läßt sich die Abhängigkeit der Konstanten von der relativen Kalkmenge durch die Gleichung $k = 0 \cdot 027 + 0 \cdot 530 \frac{K}{A}$ darstellen.

Ich habe auf Grund dieser Formel die Versuche 8 bis 11 zurückgerechnet, und zwar wurden, da der maximale Fehler in der Bestimmung der $w—x$ — 0·007 Mole entsprechend einem Fehler in der Bestimmung der Dichte von 0·00005 — unter 99·90 Gewichtsprozent noch wenig in Betracht kommt,[2] solange der Alkohol diese Konzentration noch nicht erreicht hatte, die Zeiten berechnet, oberhalb 99·90 Gewichtsprozent aber die Dichten.

Das Resultat gebe ich nachstehend:

Versuch Nr. 8.

k_m gef. = 0·275 (0·302); k ber. 0·292.

				$d \frac{25°}{4°}$
t gef.	4	6	6·5	0·78524
t ber.	4·5	5·9	6·5	0·78522
Diff.	—0·5	+0·1	±0	+0·00002

---

[1] Versuche bei Zimmertemperatur ergaben für $\frac{K}{A} = 0 \cdot 42$ eine allerdings nur wenig größere Entwässerungsgeschwindigkeit als für $\frac{K}{A} = 0 \cdot 26$.

[2] Abgesehen von dem eingangs besprochenen eventuellen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.

Versuch Nr. 9.

k_m gef. = 0·320; k ber. = 0·320.

								$d\frac{25°}{4°}$	
t gef.	0·3	1·0	1·4	1·5	2·1	3·5	4·8	0·78548	0·78528
t ber.	0·3	0·9	1·4	1·5	2·2	3·7	4·8	0·78546	0·78527
Diff.	±0	+0·1	±0	±0	—0·1	—0·2	±0	+0·00002	+0·00001

Versuch Nr. 10.

k_m gef. = 0·35; k ber. = 0·345.

				$d\frac{25°}{4°}$
t gef.	0·3	1·8	4·0	0·78532
t ber.	0·2	1·9	4·6	0·78534
Diff.	+0·1	—0·1	—0·6	—0·00002

Versuch Nr. 11.

k_m gef. = 0·45; k ber. = 0·460.

t gef......	0·7	2·2	3·1	4·0	0·78552	0·78525
t ber......	0·8	2·2	3·4	3·7	0·78532	0·78523
Diff.......	—0·1	±0	—0·3	+0·3	+0·00020	+0·00002

Die Übereinstimmung kann, wenn man die großen Versuchsfehler[1] in Betracht zieht, wie die ungleichmäßige Temperatur des Wasserbades (etwa ±2°) und die Schwierigkeit, den Zeitpunkt des Reaktionsbeginnes genau festzustellen, noch als eine hinreichende bezeichnet werden.

---

[1] Abgesehen von dem eingangs besprochenen eventuellen Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.

3. Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk bei Zimmertemperatur.

Nachstehender bei zirka 20 bis 22° ausgeführte Versuch beweist die Zulässigkeit der am Schlusse von Abschnitt 1 gemachten Annahme. Unter t' führe ich die nach der oben mitgeteilten Formel berechnete Zeit an, die der Alkohol beim Kochen im Wasserbade zur Erreichung der angegebenen Konzentrationen benötigen würde. Der mit Alkohol und Kalk beschickte Kolben wurde während der ganzen Versuchsdauer wiederholt umgeschüttelt.

Tabelle 13.

$$A = 3\cdot500;\quad K = 1\cdot972;\quad \frac{K}{A} = 0\cdot563.$$

t	t'	$d\frac{25°}{4°}$	Gewichtsprozent	$w-x$	k
0	0	0·80732	92·30	3·450	—
5	0·025	0·80692	92·44	3·385	0·00164
23·3	0·256	0·80370	93·62	2·845	0·00357
29·2	0·35	0·80256	94·04	2·655	0·00390
46·0	0·70	0·79894	95·34	2·047	0·00493
69·4	1·17	0·79488	96·74	1·438	0·00547
77·0	1·32	0·79388	97·09	1·283	0·00558
93·7	1·79	0·79137	97·95	0·904	0·00621
118·5	2·35	0·78938	98·64	0·596	0·00644
142·4	2·64	0·78808	99·08	0·402	0·00602
168·0	3·38	0·78718	99·37	0·275	0·00654
213·5	4·42	0·78614	99·71	0·127	0·00672
309·5	4·85	0.78587	99·79	0·092	0·00509
574·9[1]	6·75	0·78537	99·95	0·022	0·00384

Zur Dichtenbestimmung wurde der Alkohol durch ein Faltenfilter filtriert; dabei zieht er etwas Feuchtigkeit an.

[1] Von dem nunmehr abdestillierten Alkohol zeigte die erste Fraktion (zirka 50 cm^3) $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78532 = 99\cdot97\%$; die Hauptmenge $d\frac{25°}{4°} = 0\cdot78520 = 100\%$.

Unter $t = 0$ ist in obiger Tabelle die Dichte des Alkohols unmittelbar nach dem Eingießen in den mit Kalkstücken beschickten Kolben und nach dem Filtrieren gegeben; der ursprüngliche, nicht filtrierte Alkohol zeigte $d\frac{25°}{4°} = 0 \cdot 80722$: 92·33 Gewichtsprozent; $w = 3 \cdot 436$. Bei den folgenden Bestimmungen wurde, um die Feuchtigkeit des Filtrierpapiers auszuschließen, der erste Trichterinhalt zurückgegossen und die Dichte von dem mittleren Anteil des zweiten bestimmt.

Wie man aus obiger Tabelle sieht, nehmen die Konstanten anfangs rasch zu, was wohl von der Vergrößerung der Oberfläche des Kalks bei seinem teilweisen Zerfall zu Pulver herrührt; immerhin war selbst bei den letzten Bestimmungen noch der bei weitem größte Teil des Kalks in Stücken vorhanden.

Zum Vergleich[1] führe ich noch einen von Soubeiran ausgeführten Versuch an: Er ließ 5 *l* Alkohol von 94·5 Volumprozenten mit $2^1/_2$ *kg* Kalk drei Tage lang bei 15° zusammenstehen; »der hierauf abfiltrierte Alkohol zeigte 95·5 Volumprozente; das Gemisch wurde jetzt einer Wärme von 35 bis 40° ausgesetzt, nach 24 Stunden zeigte der Alkohol 99·5 Volumprozente und nahm durch längeres Stehenlassen nicht mehr an Stärke zu.« Daraus würde sich für 15° $k = 0 \cdot 00121$, für 37·5° $k = 0 \cdot 0398$ berechnen; der Temperaturkoeffizient wäre 16·8%, somit $k_{21°} = 0 \cdot 00307$, während sich aus meinem Versuch, allerdings für einen um 12% größeren Wert von $\frac{K}{A}$, nach etwa 72 Stunden (3 Tagen) $k_{21°} = 0 \cdot 0055$, also etwa doppelt so groß ergibt. Dabei ist der Temperaturkoeffizient Soubeiran's eher zu hoch bemessen, da, wie mein Versuch zeigt, die Konstanten anfangs auch bei gleichbleibender Temperatur ansteigen.

Nach meiner oben mitgeteilten Formel würde sich für den Versuch der Tabelle 13 beim Kochen im Wasserbad $k = 0 \cdot 325$ berechnen; daraus folgt, wenn man die Bestimmung nach

---

[1] Bei einem anderen Versuch fand ich für $\frac{K}{A} = 0 \cdot 755$ bei 18 bis 21° $k = 0 \cdot 010$.

$t = 93 \cdot 7^h$ zu Grunde legt, ein Temperaturkoeffizient zwischen 21° und 80° von 7·0%, während nach der im Abschnitt 1 gemachten Annahme — Verdoppelung bei je 10° — der Temperaturkoeffizient 7·2% sein müßte. Für $k_{37 \cdot 5^0}$ würde sich $= 0 \cdot 019$ ergeben.

Durch die letzten Bestimmungen von Nr. 13 ist auch der Schluß obiger Bemerkung Soubeiran's, daß Alkohol durch Stehen über Kalk bei Zimmertemperatur nicht stärker als 99·5 Volumprozent wird, widerlegt.

4. Über die Verluste an Alkohol beim Entwässern mit Kalk.

Soubeiran[1] bemerkt: »Bei Anwendung des Kalks habe ich immer einen Verlust an Alkohol erlitten, der, wenn ich mit größeren Mengen arbeitete, so bedeutend war, daß ich bald auf dieses Mittel verzichtete.« In dem von ihm angeführten Beispiel, wo er 1 *l* Alkohol von 84 Volumprozenten über 500 *g* feingepulvertem Ätzkalk abdestillierte und so 880 cm^3 von 94 Volumprozenten erhielt, beträgt indessen der Verlust nur zirka 1·6% des ursprünglich vorhandenen absoluten Alkohols.

Ich fand den Verlust bei mehrstündigem Kochen unter Rückflußkühlung wesentlich größer. Diese vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge ermittelte ich in der Weise, daß ich bei einigen Versuchen das Gewicht des Rückstandes im Kolben bestimmte, nachdem die Destillation nach dem Übergang des weitaus größten Teils des Alkohols noch zirka zwei Stunden, schließlich bei auf 90 bis 100° erhitztem Wasserbad, fortgesetzt worden war.

So erhielt ich bei Versuch Nr. 9 aus 2853 *g* Alkohol von 92·25 Gewichtsprozenten ein Destillat von 2460 *g* von 99·99 Gewichtsprozenten; die Gewichtszunahme des Kolbeninhaltes betrug 383 *g*, es waren also 10 *g* durch Verschütten oder Verdampfen verloren gegangen. Die 2853 *g* 92·25 prozentigen Alkohols gaben bis zur Entwässerung auf 99·99 Gewichtsprozent 221 *g* Wasser ab; demnach wurden vom Kalk 383—221 = 162 *g*[2] absoluter Alkohol zurückgehalten, ent-

[1] L. c.

[2] Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß auch die zirka 4 *l* des nicht von Kalk erfüllten Kolbeninhalts — der Kolben tauchte bis zum Hals ins Wasser-

sprechend 6·15% des in den verwendeten 3·5 *l* enthaltenen absoluten Alkohols (2630 *g*). Es betrug der Verlust 0·084 *g* Alkohol pro Gramm Kalk, von dem 1932 *g* (552 *g* pro Liter) zugesetzt worden waren.[1]

Bei Versuch Nr. 10 betrug die Gewichtszunahme 270 *g*, die 1632 *g* des ursprünglich verwendeten 92·17 prozentigen Alkohols gaben bis zum Entwässern auf 99·97 Gewichtsprozent 127 *g* Wasser ab, es wurden also 143 *g* Alkohol = 9·51% des vorhandenen absoluten Alkohols (1504 *g*) zurückgehalten. Da 1200 *g* Kalk zugesetzt worden waren (600 *g* pro Liter), wurden pro Gramm Kalk 0·119 *g* Alkohol zurückgehalten.

Noch weit größer war der Verlust bei Nr. 11. Hier betrug die Gewichtszunahme 670 *g*; die 2445 *g* Alkohol von 92·56 Gewichtsprozent gaben bis zur Rektifizierung auf 99·99 Gewichtsprozent 182 *g* Wasser ab; demnach betrug der Verlust 488 *g* Alkohol oder 21·56% des absoluten Alkohols (2263 *g*). Da 2450 *g* Kalk (0·817 *g* pro Liter) verwendet worden waren, wurden pro Gramm Kalk 0·199 *g* Alkohol zurückgehalten. Es nehmen also die Verluste mit steigenden relativen Kalkmengen rasch zu.

Mendelejeff empfiehlt, das Destillat von absolutem Alkohol in Fraktionen aufzufangen, da er für die erste und letzte Fraktion höhere spezifische Gewichte fand als für die Mittelfraktionen. Ich gebe hier das von ihm angeführte Beispiel:[2]

1. Fraktion	0·78963	bei	$\frac{20°}{4°}$ C.
2. »	0·78946	»	»
3. »	0·789442	»	»
4. »	0·789456	»	»
5. »	0·789442	»	»
6. »	0·789472	»	»

bad — mit Alkoholdampf bei zirka 90 bis 100° erfüllt waren, was zirka 1/7 Mol oder 6 bis 7 *g* Alkohol entspricht, die sich dann beim Erkalten kondensierten und so die vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge größer erscheinen ließen, als es bei kleineren Gefäßen der Fall gewesen wäre.

[1] Bei Versuch Nr. 13 betrug der Verlust 0·094 *g* Alkohol pro Gramm Kalk.

[2] L. c.

Die Abweichung der letzten von den Mittelfraktionen ist innerhalb der Grenze der Versuchsfehler, die Mendelejeff bei 20° in Maximo mit 0·000038 angibt. Die Abweichung der ersten Fraktion ist allerdings bedeutend. Vielleicht rührt sie davon her, daß die zuerst überdestillierten Partien noch zu kurze Zeit mit Kalk bei der erhöhten Temperatur in Berührung waren. Bei meinen Versuchen blieb der Unterschied in der Dichte der einzelnen Fraktionen innerhalb der Versuchsfehler,[1] obschon die Abweichungen im gleichen Sinne wie bei Mendelejeff lagen. So zeigten bei Versuch Nr. 9 die zuerst überdestillierten 80 *g* eine Dichte von $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78528$; die Hauptmenge (2120 *g*) $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78526$ (= 99·99 Gewichtsprozent), während ich für die letzte Fraktion (260 *g*), die innerhalb von 2 Stunden übergegangen war, wobei auch die Temperatur des Wasserbades beträchtlich über 85° (schließlich bis 100°) gestiegen war, $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78527$ fand.

Mit Rücksicht darauf hielt ich daher das Auffangen in Fraktionen für überflüssig. Auch Erlenmeyer[2] sagt, er habe nach dem Kochen unter Rückflußkühlung das gesamte Destillat, auch die erste und letzte Fraktion, »wasserfrei« bekommen.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß die von L. W. Winkler[3] empfohlene Entwässerung des Alkohols mit Calcium wenigstens kaum rascher zum Ziele — Alkohol von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber — führt als das Trocknen mit Kalk. Denn er geht bereits von 98- bis 99prozentigem Alkohol aus und schreibt mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und zweimalige Destillation für absoluten, einmalige für 99·9prozentigen Alkohol vor. In 6 bis 7 Stunden aber kann man 92prozentigen Alkohol mit Kalk (600 *g* pro Liter) praktisch vollkommen entwässern (bis 99·97—99·99 Gewichtsprozent).

---

1 Mit Ausnahme etwa des Versuchs Tabelle 13 (Anmerkung).

2 L. c.

3 Ber. der Deutschen chem. Ges., *38*, 3612 (1905).

Zusammenfassung.

Es werden über die Abhängigkeit der Entwässerungsgeschwindigkeit des Alkohols von 92 bis 93 Gewichtsprozenten beim Kochen unter Rückflußkühlung von der pro Liter Alkohol angewandten Kalkmenge $\left(\frac{K}{A}\right)$ Versuche angestellt. Diese Geschwindigkeit ist von $\frac{K}{A}$ unabhängig — sicher bis 99·5 Gewichtsprozent —, solange dessen Wert zwischen 0·25 und 0·4 bleibt, steigt auf etwa das Dreifache, wenn $\frac{K}{A}$ von 0·4 auf 0·5 erhöht wird und nimmt bei weiterer Vergrößerung des Wertes von $\frac{K}{A}$ noch weiter, aber viel langsamer zu.

Für $\frac{K}{A} > 0\cdot5$ weisen die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Konstanten innerhalb der einzelnen Versuchsserien eine leidliche Konstanz auf, für $\frac{K}{A} \gtreqless 0\cdot4$ sinken sie sehr stark, wenn 99·5 Gewichtsprozente erreicht sind.

Die Verluste an Alkohol, die man bei dieser Art des Entwässerns erleidet, nehmen mit steigender relativer Kalkmenge $\left(\frac{K}{A}\right)$ rasch zu.

Als das geeignetste Verhältnis zwischen Kalk und Alkohol ergeben sich etwa 0·55 *kg* Kalk pro Liter Alkohol von 92 bis 93 Gewichtsprozenten; damit erhält man nach etwa $3^1/_2$ Stunden solchen von 99·5 Gewichtsprozenten, nach zirka 6 Stunden solchen von 99·9 Gewichtsprozenten und darüber.

Bei noch größerer relativer Kalkmenge geht zwar die Entwässerung noch rascher vor sich, die vom Kalk zurückgehaltene Alkoholmenge ist aber dann weit größer.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider für sein Interesse an meiner Arbeit auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Über Kondensationsprodukte von Glyoxal und Isobutyraldehyd

von

Dr. **Hugo Rosinger.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

Auf Anraten des Herrn Hofrates Professor Dr. Adolf Lieben unternahm ich es, die Versuche der Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd, welche bereits Hornbostel und Siebner,[1] jedoch ohne abschließende Resultate, ausgeführt hatten, zu wiederholen.

Isobutyraldehyd stellte ich nach Fossek[2] her. Für die Kondensationsversuche war der Aldehyd stets durch Polymerisation nach Fossek gereinigt worden. Zur

Darstellung von Glyoxal

wählte ich das von Hornbostel und Siebner angewandte Verfahren.[3] In langen Zylindern wurden mit Hilfe eines dünn ausgezogenen Trichters übereinandergeschichtet:

25 *g* Paraldehyd,
25 *g* Wasser,
20 cm^3 konzentrierter Salpetersäure (1·37 sp. G.),
1 cm^3 rauchende Salpetersäure.

---

[1] Erich v. Hornbostel und Ed. Siebner, Monatshefte für Chemie, *20*, 835 ff.

[2] Monatshefte für Chemie, *4*, 660 und *2*, 614 ff.

[3] Forcrand, Bull., *41*, 240; Pollak, Monatshefte für Chemie, *15*, 470 ff.

Schon während der Schichtung wird mit Eiswasser gekühlt und auch während der nächsten 5 bis 8 Tage, in denen das Gemisch homogen wasserhell wird, bleiben die Zylinder unter Kühlung fließenden Wassers. Die Reaktion verläuft dadurch langsamer und die ansteigend bessere Ausbeute (siehe folgende Tabelle) ist auf längeres Stehenlassen und fortgesetzte Kühlung zurückzuführen. Nun befreit man das Gemisch von den flüchtigen Oxydationsprodukten durch Eindampfen im Vakuum bis zur Trockene. Dadurch erhält man einen schneeweißen, kristallähnlichen Kuchen, der in kaltem Wasser langsam löslich ist und mit wenig Wasser aufgenommen wird. Jetzt wird mit $CaCO_3$ gefällt und filtriert, das Filtrat auf 300 bis 400 cm^3 eingeengt. Die in Lösung gebliebenen Kalksalze wurden mit absolutem Alkohol ausgeschieden und durch Absaugen mit der Pumpe filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum von Alkohol und Wasser befreit und es bleibt ein weißes (mit schwachem Stich ins Grüne) Glyoxal zurück. Dieses Glyoxal ist noch mit Kalksalzen verunreinigt. Zur Entfernung derselben dürfte es sich empfehlen, das Glyoxal in warmen Alkohol aufzunehmen, wobei voraussichtlich das Glyoxal in Lösung ginge, während die Salze zurückblieben. Die Ausbeute an Glyoxal stellte sich in den verschiedenen Ansätzen derart:

	Angewandter Paraldehyd	Erhaltenes Glyoxal	Berechnet auf 100 Teile Aldehyd
I.	225 *g*	27 *g*	12 %
II.	225	36	16
III.	225	33	14·7
IV.	225	45	20
V.	450	102	23
VI.	400	110	27·5

Das so gewonnene Glyoxal ist in heißem Wasser leicht, in kaltem langsam löslich; in Äther ist es unlöslich, in absolutem Alkohol nur schwer löslich, leichter im warmen Alkohol.

Die Kondensationsversuche führte ich aus:
mittels konzentrierter Pottaschenlösung,
durch Kochen mit alkoholischem Kali.

Versuch der Kondensation durch Kochen mit zehnprozentigem alkoholischen Kali.

9 *g* Glyoxal gelöst in 159 *g* Alkohol wurden gemischt mit 45 *g* Isobutyraldehyd (nach dem Verhältnis 1 Mol. Glyoxal + 4 Mol. Aldehyd); dazu wurden nun 147·8 *g* zehnprozentiges alkoholisches Kali (1·7 Mol. auf 1 Mol. Glyoxal) gegossen und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Alkohol und unveränderte Aldehyd abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert.

1. Die vom Äther abgelassene wässerige Lösung wurde eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die sich abscheidende Schichte ausgeäthert und destilliert. Hiebei ging bei 154/5° unter gewöhnlichem Druck Isobuttersäure über. Minimaler kohliger Rückstand.

2. Die ätherische Lösung wurde vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Bei 125 bis 127° sub 18 *mm* destillierten zirka 12 *g* später fest werdendes Fossek'sches Oktoglykol mit charakteristischem Geruch und Aussehen, mit Schmelzpunkt 51° und nachstehenden Analysenzahlen:

0·2070 *g* Substanz gaben 0·4963 *g* Kohlensäure und 0·2220 Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C	65·37	65·76
H	11·91	12·33

Sonst wurde kein anderes Produkt bei diesem Versuche beobachtet.

Kondensation mittels konzentrierter Pottaschenlösung.

Zwecks Ermittlung der Ausbeute wurden diese Versuche in drei verschiedenen Ansätzen durchgeführt:

1. Mit Lösung von Glyoxal in absolutem Alkohol;[1]
2. mit Lösung von Glyoxal in 60prozentigem Alkohol;
3. mit Lösung von Glyoxal in Wasser.

Hiebei erwies sich als günstigster Modus die nachstehend beschriebene Verwendung von wässeriger Glyoxallösung. (Damit die Mischung des Aldehyds mit Wasser eine vollkommene ist, wurde eine weit größere Wassermenge als das Glyoxal erfordert hätte, genommen.) Jedenfalls zeigte sich folgender Vorgang als der praktischeste:

Mit 1 *l* Wasser wurden 25 *g* Isobutyraldehyd, gereinigt nach Fossek durch Polymerisation und frisch destilliert, gemischt. Dieser mischte sich fast vollkommen und nur ein feines Häutchen polymerer Kristalle schwamm auf der Flüssigkeitsoberfläche. Nun wurden (nach der Berechnung: auf 2 Mol. Aldehyd 1 Mol. Glyoxal) 10 *g* Glyoxal beigemengt, welches sofort in Lösung ging. Schließlich wurden noch 93 *g* konzentrierte wässerige Pottaschelösung zugegossen. Das Gemisch, das sich schon bei der Vereinigung dunkelbraun färbte, wurde nun 8 bis 10 Tage geschüttelt. Hiebei schieden sich immer deutlicher zwei verschiedenfarbige Flüssigkeitsschichten, eine oben schwimmende lichtgrüne ölige und eine rotbraune, untere wässerige. Nach dem Öffnen verspürte man schwachen Aldehydgeruch. Nun wurde Äther zugesetzt und die beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter getrennt. In der wässerigen Schichte konnte unverändertes Glyoxal konstatiert werden. Die ätherische Flüssigkeit wurde vom Äther und wenig unverändertem Aldehyd befreit und im Vakuum destilliert.

Mitunter war schon aus der Mutterlauge der ätherischen Lösung das mittels Pottasche erhaltene Kondensationsprodukt aus Glyoxal und Isobutyraldehyd in schönen, regelmäßigen, rhomboedrischen Kristallen ausgefallen, mitunter wurde es bei

---

[1] Da das Glyoxal in absolutem Alkohol schwer löslich ist, wurde es (nach Pollak) in sehr großen Mengen Alkohols aufgenommen und nach der Auflösung die Flüssigkeit so eingeengt, daß 1 *l* Alkohol zirka 250 *g* Glyoxal enthielt.

der Destillation als Sublimat in Nadeln, andere Male aus der zwischen 139 bis 150° destillierten Fraktion in Kristallen erhalten.

Die so gewonnenen Kristallprodukte gaben in der Analyse übereinstimmende Zahlen, auch der Schmelzpunkt war einheitlich 130° und der Siedepunkt der aus der Mutterlauge ausgefallenen Kristalle sowie des später auskristallisierten Körpers 140° sub 14 *mm*. Nur beim Umkristallisieren dieser Kristalle aus Äther entstanden aus den wasserhellen schönen Kristallformen grießlige weiße Häufchen, deren Schmelzpunkt bei 55° lag.[1] Die Analysen, die nachstehend angeführt sind, sind in I und II vom Körper mit Schmelzpunkt 130°, in III und IV vom umkristallisierten Kondensationsprodukt mit Schmelzpunkt 55° ausgeführt.

I. 0·1436 *g* Substanz lieferten 0·3116 *g* Kohlensäure und 0·1146 *g* Wasser.

II. 0·1489 *g* Substanz lieferten 0·3223 *g* Kohlensäure und 0·1183 *g* Wasser.

III. 0·09 *g* Substanz lieferten 0·1955 *g* Kohlensäure und 0·0728 *g* Wasser.

IV. 0·1502 *g* Substanz lieferten 0·3259 *g* Kohlensäure und 0·1198 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
	I	II	III	IV	
C....	59·18	59·05	59·23	59·19	59·40
H....	8·86	8·80	8·98	8·85	8·91

Von den Kristallen mit Schmelzpunkt 130° wurde nach der Methode von Bleier-Kohn die Dampfdichte bestimmt durch Messung der Druckerhöhung im Vakuum. Heizflüssigkeit Anilin (mehrmals destilliert, Siedepunkt 182°; Konstante 118).

---

[1] Das von Siebner und Hornbostel erhaltene Kondensationsprodukt hatte gleichfalls Siedepunkt 139° bei 21 *mm* und Schmelzpunkt 54°.

Siedepunkt der Substanz	Heiz-flüssigkeit Anilin	An-fangs-druck	Sub-stanz-menge	Druck-erhöhung	Daraus abge-leitetes Mole-kular-gewicht	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
140° sub 14*mm*	Siedepunkt 182°	10*mm*	0·0179	10·6	199·3	202

Die Konstitution des erhaltenen Kondensationsproduktes $C_{10}H_{18}O_4$, welches aus einem Molekül Glyoxal, das sich mit 2 Molekülen Isobutyraldehyd vereint, hervorgeht, darf mit einiger Wahrscheinlichkeit mit der Formel:

```
        CH3   CH3
          \   /
CHOH — C — CHO
 |
CHOH — C — CHO
          /   \
        CH3   CH3
```

bezeichnet werden. Der Körper wirkte stark reduzierend und gab schon in der Kälte in einer mit Ammoniak versetzten Silbernitratlösung einen lebhaften Silberspiegel.

Reduktion des $C_{10}H_{18}O_4$.

Als Reduktionsmittel verwendete ich Aluminiumamalgam. 3 *g* des kristallisierten Kondensationsproduktes $C_{10}H_{18}O_4$ (Schmelzpunkt 130°) wurden in Weingeist gelöst und dazu auf einmal die fünffache Menge des auf 4 H berechneten Aluminiumamalgams gegeben, demnach 3*g* Aluminiumblech. Die Flüssigkeit wurde jetzt 10 Tage offen stehen gelassen. Hernach wurde auf dem Vakuumtrichter abgesaugt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung fiel in klaren, hellen Kristallen ein Produkt aus, das den Schmelzpunkt 127° hatte. Auch Hornbostel und Siebner hatten ein Reduktionsprodukt mit benachbartem

Schmelzpunkt (123/124°) erhalten; während dieses aber in der Analyse $C_{10}H_{19}O_4$ ergab, stimmte die Verbrennung meines Reduktionsproduktes für $C_{10}H_{22}O_4$. Das Reduktionsprodukt hatte keine reduzierende Wirkung mehr.

Nachstehend die Zahlen der Analyse, anschließend daran das Resultat einer Dampfdichtebestimmung. Beide Untersuchungen bestätigen die durchgeführte Reduktion und unterstützen damit die Annahme der aldolartigen Konstitution des Ausgangs-Kondensationsproduktes. Analog diesem käme dem Reduktionsprodukte die Formel zu:

```
          CH3   CH3
             \ /
CHOH—C—CH2OH
|
CHOH—C—CH2OH
             / \
          CH3   CH3
```

Analyse des Reduktionsproduktes Schmelzpunkt 127°.

0·1338 *g* Substanz gaben 0·2843 *g* Kohlensäure und 0·1256 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_4$
C............	57·96	58·25
H............	10·44	10·68

Molekulargewichtsbestimmung des $C_{10}H_{22}O_4$. (Nach der Methode von Bleier-Kohn; Heizflüssigkeit Anilin; Konstante bestimmt mit Hilfe von Naphthalin 106·6.)

	Heizflüssigkeit Anilin	Anfangsdruck	Substanz	Druckerhöhung	Abgeleitetes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_4$
Schmelzpunkt 127°	182°	14 *mm*	0·0236 *g*	12·3	204,5	206

Bei allen meinen Kondensationsversuchen waren außer dem Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Glyoxal + 2 Mol. Isobutyraldehyd noch andere Produkte entstanden.

So war bei 108° sub 17 *mm* das Isobutyraldol isoliert worden, was sich auch in dessen Analyse bestätigte.

0·2041 *g* Substanz gaben 0·4966 *g* Kohlensäure und 0·1958 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
C..............	66·36	66·66
H..............	10·66	11·11

In weit auffälligerer Menge zeigte sich jedoch in mehreren meiner Kondensationsversuche bei der fraktionierten Destillation ein zwischen 115 bis 119° bei 21 *mm* siedender Körper, dessen genauer Siedepunkt mit 114° sub 14 *mm* festgestellt wurde (wasserhelle, bei dieser Temperatur konstant übergehende Flüssigkeit). Die Substanz reduzierte die mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung in der Kälte und gab in zwei verschiedenen Kondensationen angehörenden Analysen nachstehende Zahlen:

I. 0·1250 *g* Substanz lieferten 0·2918 *g* Kohlensäure und 0·1194 *g* Wasser;
II. 0·1688 *g* Substanz lieferten 0·3978 *g* Kohlensäure und 0·1619 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnete Formel $C_{10}H_{20}O_4$
	I	II	
C.........	63·68	64·22	63·83
H.........	10·64	10·65	10·64

Diese der Berechnung so nahen Analysenzahlen, welche die Reinheit des analysierten Körpers garantieren, sind um so auffallender, als das im Siedepunkt benachbarte Isobutyraldol ($C_{10}H_{20}O_3$ Siedepunkt 114° sub 14 *mm*, $C_8H_{16}O_2$ Siedepunkt 108° sub 17 *mm*) eine Vermengung beider Körper befürchten läßt. Wenn gleichwohl der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ vom Isobutyraldol sich isolieren ließ, so ist dies vielleicht auf die sorgfältige Umgrenzung der einzelnen Destillationsfraktionen zurückzuführen,

vielleicht auf die beobachtete Tatsache, daß in jenen Fällen, da das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ in größeren Mengen entstand, das (immerhin um zirka 10° zurückliegende) Isobutyraldol nur in einem minimalen Vorlauf sich zeigte; andrerseits aber wurde, so oft das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ ausblieb, das Isobutyraldol in größerer Menge erhalten. Was nun die Formel $C_{10}H_{20}O_3$ anlangt, so stimmt diese auf ein Kondensationsprodukt, das man aus

Acetaldehyd + Isobutyraldol

deuten könnte:

$$CH_3-CHO + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CHOH-\overset{CH_3\;\;CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!\!\!\!C-CHO =$$

$$\underbrace{CH_3.CHOH-\overset{CH_3\;\;CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!\!\!\!C-CHOH-\overset{CH_3\;\;CH_3}{\diagdown\!\diagup}\!\!\!\!\!C-CHO}_{\text{Kondensationsprodukt}} = C_{10}H_{20}O_3$$

Ehe ich auf die eben ausgesprochene Deutung der Formel $C_{10}H_{20}O_3$ eingehe, möchte ich noch erwähnen, daß in mehreren Kondensationsversuchen, bei denen der kristallinische Körper $C_{10}H_{18}O_4$ nicht oder nur in geringer Menge resultierte, das Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ in auffallender Menge erschien und auch im entgegengesetzten Sinne diese Beziehung der nebeneinander entstehenden Mengen von $C_{10}H_{18}O_4$ und $C_{10}H_{20}O_3$ beobachtet wurde. Es läßt sich daraus auf zwei nebeneinander auftretende, einander jedoch behindernde Kondensationsvorgänge schließen: In dem einen Falle kondensiert sich das Glyoxal mit dem Isobutyraldehyd zum kristallinischen Additionsprodukt $C_{10}H_{18}O_4$, wobei gleichzeitig das überschüssige Isobutyraldehyd durch die Pottasche zum Isobutyraldol kondensiert wird. Im zweiten Fall kondensiert sich der ganze Isobutyraldehyd zum Isobutyraldol und dieses entzieht dem Glyoxal den Acetaldehyd (s. spätere Erörterungen), mit dem es zum Produkt $C_{10}H_{20}O_3$ kondensiert wird.

Bei gewöhnlichem Druck destilliert, gab der Körper $C_{10}H_{20}O_3$:

1. Lebhaft siedend bei 63 bis 96° (hauptsächlich 67/8°) Isobutyraldehyd;

2. mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, destilliert bei 100 bis 105° Wasser, welches stark reduziert und intensiven Crotonaldehydgeruch hat. Auch Isobutyraldehyd ging hiebei über.

Molekulargewichtsbestimmung des $C_{10}H_{20}O_3$. (Nach der Methode von Bleier-Kohn: Heizflüssigkeit Anilin. Konstante bestimmt mit Hilfe von Naphthalin, 106·6.)

Siedepunkt der Substanz	Heiz-flüssigkeit Anilin	Anfangs-druck	Sub-stanz-menge	Druck-erhöhung	Abgeleitetes Mole-kular-gewicht	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$
114° sub 14 *mm*	Siedepunkt 182°	12 *mm*	0·0330	19·2	183·22	188
		12 *mm*	0·0296	16·9	186·70	

Mit Aluminiumamalgam reduziert, destillierte bei 132° sub 16 *mm* eine fast farblose, nur schwach grünliche Flüssigkeit, die nicht weiter reduzierend wirkte.

Die Analyse dieses Reduktionsproduktes ergab:

0·1376 Substanz lieferten 0·3670 *g* Kohlensäure und 0·1642 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$
C	63·52	63·16
H	11·70	11·58

Die Molekulargewichsbestimmung dieses Reduktionsproduktes $C_{10}H_{22}O_3$ bestätigte gleichfalls diese Formel. (Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn; Heizflüssigkeit Anilin, Konstante 106·6.)

Siedepunkt der Substanz	Heizflüssigkeit Anilin	Anfangsdruck	Substanzmenge	Druckerhöhung	Abgeleitetes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$
132° sub 16 *mm*	Siedepunkt 182°	12 *mm*	0·0265 *g*	15·0	188·33	190

$C_{10}H_{22}O_3$ entstünde nach der Formel:

$$
\begin{array}{c}
\quad CH_3 \;\; CH_3 \quad CH_3 \;\; CH_3 \\
\quad \diagdown\!\diagup \qquad\quad \diagdown\!\diagup \\
CH_3-CHOH-C-CHOH-C-CHO+2H=
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{c}
\quad CH_3 \;\; CH_3 \quad CH_3 \;\; CH_3 \\
\quad \diagdown\!\diagup \qquad\quad \diagdown\!\diagup \\
=CH_3-CHOH-C-CHOH-C-CH_2OH
\end{array}
$$

Wenn nun tatsächlich der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ durch Kondensation von Acetaldehyd und Isobutyraldol entstanden war, so mußte vor allem nachgewiesen werden, daß Acetaldehyd in dem zur Kondensation verwendeten Glyoxal (in Form von Metaldehyd) enthalten ist. Weiters mußte die Bildung des bei 88 bis 90° sub 22 *mm* siedenden Aldols aus 1 Mol. Acetaldehyd + 1 Mol. Isobutyraldehyd erwartet werden, welches nach Lilienfeld und Tauß[1] diese beiden Aldehyde »bei Anwendung gesättigter, wässeriger Pottasche sehr glatt eingehen«. Und tatsächlich hatte ich schon von den ersten Versuchen an dieses Produkt erhalten. Bei sorgfältigst fraktionierter Destillation ließ sich der Körper ziemlich isolieren, so daß er zwischen 85 bis 90° sub 18 *mm* überging. Die ersten zwei Analysenresultate erhielt ich zu einer Zeit, da ich noch nicht an das Vorhandensein von Acetaldehyd denken, daher auch nicht in dem bei 88 bis 90° sub 18 *mm* siedenden Körper das Lilienfeld-Tauß-Aldol vermuten konnte. Als ich

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 77.

aber nach dem Auftauchen des $C_{10}H_{20}O_3$ dieses Acet-Isobutyr-Aldol zur Bestätigung der Annahme bezüglich des Körpers $C_{10}H_{20}O_3$ suchen mußte, weil es bei Anwesenheit von Acetaldehyd entstehen sollte, fand ich diese Daten in den Analysenzahlen des längst erhaltenen, damals aber unerklärlichen Produktes mit Siedepunkt 90°. Nach neuerlicher Destillation, die mir den von Lilienfeld und Tauß angegebenen Siedepunkt nur bestätigten, nahm ich nochmals zwei Verbrennungen vor, die ich im nachstehenden den zwei ersten Analysen anschließe:

I. 0·2280 *g* Substanz lieferten 0·5268 *g* Kohlensäure und 0·2138 *g* Wasser;
II. 0·1145 *g* Substanz lieferten 0·2634 *g* Kohlensäure und 0·1062 *g* Wasser;
III. 0·1228 *g* Substanz lieferten 0·2806 *g* Kohlensäure und 0·1095 *g* Wasser;
IV. 0·2064 *g* Substanz lieferten 0·4617 *g* Kohlensäure und 0·1748 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
	I	II	III	IV	
C	63·01	62·73	62·31	61·01	62·06
H	10·41	10·31	9·91	9·41	10·34

Durch das nachgewiesene Vorhandensein dieses Aldols, weiters durch das Verhalten des $C_{10}H_{20}O_3$ in der Destillation bei gewöhnlichem Druck war wohl die Anwesenheit des Acetaldehyds in Glyoxal sehr wahrscheinlich geworden; dennoch wollte ich noch besonders den qualitativen Nachweis erbringen, daß im Glyoxal Acetaldehyd enthalten ist.

Zu diesem Behufe untersuchte ich das von mir angewandte Glyoxal nach folgenden Richtungen:

1. 5 *g* Glyoxal wurden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen war ein leichter Druck bemerkbar, der verkohlte Inhalt hatte Aldehydgeruch.

2. Das Glyoxal wurde in einer Retorte trocken destilliert und die Dämpfe in Ammoniakäther aufgefangen. Es bildeten sich Aldehydammoniakkristalle, weiße, am Glas anhaftende

Kristallmassen mit charakteristischem Geruch, schwach reduzierend, im Wasser sehr leicht löslich, in der Kälte mit KOH keine Ammoniakbildung, dagegen beim Erhitzen.

3. Die erhaltenen Aldehydammoniakkristalle wurden in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und destilliert. Das in Wasser aufgefangene Destillat wirkte stark reduzierend und zeigte lebhaften Aldehydgeruch.

Die so nachgewiesene Beimengung von Acetaldehyd, wahrscheinlich in Form von Metaldehyd, im Glyoxal ist für die ganze Arbeit von Bedeutung gewesen, da von der Menge dieser das Glyoxal verunreinigenden Beimischung die Kondensationsvorgänge wesentlich beeinflußt werden. Der Acetaldehyd hat jedenfalls größere Neigung, Kondensationen einzugehen, als das Glyoxal, so daß dieses bei nicht bedeutendem Überschuß von dem ganzen Kondensationsvorgang ausgeschaltet werden kann. Darauf dürfte auch das bei meinen zahlreichen Kondensationsversuchen mit meinem in verschiedenen Bereitungen erhaltenen Glyoxal oft beobachtete vollständige Ausbleiben des Produktes aus 1 Mol. Glyoxal + 2 Mol. Isobutyraldehyd zurückzuführen sein. In diesem Falle hatte ich stets eine Menge verkohlten Rückstandes, die destillierenden flüssigen Fraktionen waren in den Temperaturgrenzen der geschilderten Nebenprodukte abgegangen und von dem kristallinischen Körper $C_{10}H_{18}O_4$ war nichts entstanden. Das Glyoxal war in diesen Kondensationen gewissermaßen ausgeschaltet gewesen, was sich allerdings mit Sicherheit erst beurteilen ließe, wenn man nachweisen könnte, wie viel Metaldehyd dem Glyoxal beigemengt ist. Zum abschließenden Beweis der Anwesenheit von Acetaldehyd wäre auch noch die Analyse des aus dem Glyoxal erzeugten Aldehydammoniaks angezeigt, nachdem es immerhin denkbar ist, daß aus dem Glyoxal Formaldehyd hervorgeht, der ja gleichfalls stechend riecht und reduzierend wirkt. Schließlich würde es sich empfehlen, den Körper $C_{10}H_{20}O_3$ synthetisch aus den berechneten Mengen Acetaldehyd und Isobutyraldol herzustellen.

Um nun kurz zu rekapitulieren:

Durch das bei meinen Kondensationsversuchen erhaltene kristallinische Produkt $C_{10}H_{18}O_4$ mit Siedepunkt 140° sub

14 *mm* und Schmelzpunkt 130° oder 54° werden die Angaben von Siebner und Hornbostel über das von ihnen erzeugte Kondensationsprodukt $C_{10}H_{18}O_4$ bestätigt. Die Annahme seiner Konstitution ist durch die von mir mit Erfolg durchgeführte Reduktion zu dem wasserstoffgesättigten Produkt $C_{10}H_{22}O_4$ wesentlich unterstützt.[1]

Weiter ist zu nennen das vielleicht wichtigste Resultat dieser Versuche: das mit viel Wahrscheinlichkeit festgestellte Vorhandensein von Acetaldehyd im Glyoxal, dem es in Form von Metaldehyd beigemengt erscheint. Wenn auch zur Vervollkommnung des Beweises die Analyse des Aldehydammoniaks und die synthetische Bildung des $C_{10}H_{20}O_3$ sehr wünschenswert wären, so spricht doch für die Richtigkeit dieser Behauptung der Nachweis des erhaltenen Lilienfeld-Tauß-Aldols $C_6H_{12}O_2$ und des Kondensationsproduktes $C_{10}H_{20}O_3$, dessen Konstitutionsannahme durch sein gleichfalls erzeugtes Reduktionsprodukt $C_{10}H_{22}O_3$ unterstützt wird.

Ich will gern hoffen, später einmal an dieser Stelle diese interessanten Arbeiten wieder aufnehmen zu können, um einerseits die zwei als Ergänzung nötigen Untersuchungen auszuführen, andrerseits die erhaltenen Reduktionsprodukte, die als bisher nicht erzeugte Produkte eingehendere Beachtung verdienen, zu weiteren Experimenten heranzuziehen.

Diese Ausführungen kann ich jedoch nicht abschließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Adolf Lieben, welcher mir auch bei diesen Arbeiten mit wohlwollendster Unterstützung und wichtigstem Rate zur Seite stand, hiefür sowie für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle innigsten Dank zu sagen.

---

[1] Über das von Siebner und Hornbostel angeführte zweite Produkt mit Siedepunkt 110° kann ich mich nicht näher aussprechen. Ich habe den Körper nicht nachweisen können. Es wäre auch sehr schwer gewesen, dieses Produkt zu isolieren wegen der vielen anderen bei der Kondensation erhaltenen Nebenprodukte mit unmittelbar benachbartem Siedepunkt, von denen ich nur das Isobutyraldol (s. p. 856) mit Siedepunkt 108° sub 17 *mm* anführen will.

Praetorius A., Über die alkoholische Verseifung der Benzolsulfosäureester.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 669—704.

Verseifung der Benzolsulfosäureester.
Praetorius A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 669—704.

Sulfosäureester, Verseifung derselben.
Praetorius A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt, Bd. 116 (1907), p. 669—704.

Cahn-Speyer P., Untersuchungen über eie Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVI Abhandlung: Über Abkömmlinge der Aminoterephthalsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705—719.

Aminoterephthalsäure, Veresterung, Acetylierung.
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705—719.

Acetaminoterephthalsäure, Darstellung, Abkömmlinge,
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705—719.

Hemipinsäure, Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705—719.

Wegscheider R., Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVII. Abhandlung: Über Aminoterephtalestersäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721—726.

Aminoterephtalsäure, Darstellung ihrer Estersäuren.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721—726.

Praetorius A., Über die alkoholische Verseifung der Benzolsulfosäureester.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 689–704.

Verseifung der Benzolsulfosäureester.
Praetorius A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 689–704.

Sulfosäureester, Verseifung derselben.
Praetorius A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 689–704.

Cahn-Speyer P., Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVI. Abhandlung: Über Abkömmlinge der Aminoterephthalsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705–719.

Aminoterephthalsäure, Veresterung, Acetylierung.
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705–719.

Acetaminoterephthalsäure, Darstellung, Abkömmlinge.
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705–719.

Hemipinsäure, Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.
Cahn-Speyer P., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 705–719.

Wegscheider R., Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XVII. Abhandlung: Über Aminoterephthalestersäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721–726.

Aminoterephtalsäure, Darstellung ihrer Estersäuren.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721–726.

Nitroterephtalsäure, Reduktion ihrer Estersäuren.
Wegscheider R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721—726.

Emich F. und **Donau J.,** Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwachgefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Donau J. und **Emich F.,** Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwachgefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Mikrochemischer Nachweis von Salpetersäure, Gold, Mangan, Eisen, Platin mittels Färbungsreaktionen.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Koloriskopische Kapillare.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Kapillare, koloriskopische.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Kremann R. und **Ehrlich R.,** Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—794.

Ehrlich R. und **Kremann R.,** Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—794.

Molekülverbindungen, Über die Fortexistenz von — und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Kremann R. und Ehrlich R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—794.

Nitroterephtalsäure, Reduktion ihrer Estersäuren.
Wegscheider R., **Sitz. Ber. der Wiener Akad.**, II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 721—728.

Emich F. und Donau J., Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Farbe **kleiner Mengen** von schwachgefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der **mikrochemischen** Analyse.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Donau J. und **Emich F.**, **Ein** einfaches **Verfahren** zur Ermittlung der Farbe kleiner Mengen von schwachgefärbten Flüssigkeiten und seine Anwendung in der mikrochemischen Analyse.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Mikrochemischer Nachweis von Salpetersäure, Gold, Mangan, Eisen, Platin mittels Färbungsreaktionen.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Koloriskopische Kapillare.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Kapillare, koloriskopische.
Emich F. und Donau J., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 727—732.

Kremann R. und Ehrlich R., Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—784.

Ehrlich R. und Kremann R., Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—784.

Molekülverbindungen, Über die Fortexistenz von — und **Kristallwasserhydraten** im flüssigen Zustande.
Kremann R. und Ehrlich R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—784.

Kristallwasserhydrate, Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Kremann R. und Ehrlich R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—794.

Kremann R., Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Ameisensäure, Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Essigsäure, Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Kremann R. und Hüttinger K., Zur Kenntnis den Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Hüttinger K. und Kremann R., Zur Kenntnis den Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Natriumthiosulfatbildung, Zur Kenntnis der Kinetik der — aus Natriumsulfit und Schwefel.
Kremann R. und Hüttinger K., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Kremann R. und **Kerschbaum F.**, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 . H_2O$.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Kristallwasserhydrate, Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Kristallwasserhydraten im flüssigen Zustande.
Kremann R. und Ehrlich R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 733—794.

Kremann R., Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Ameisensäure, Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Essigsäure, Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Ameisensäure und Wasser sowie Essigsäure und Wasser.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 795—802.

Kremann R. und **Hüttinger K.**, Zur Kenntnis der Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Hüttinger K. und **Kremann R.**, Zur Kenntnis der Kinetik der Natriumthiosulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Natriumthiosulfatbildung, Zur Kenntnis der Kinetik der — aus Natriumsulfit und Schwefel.
Kremann R. und Hüttinger K., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 803—811.

Kremann R. und **Kerschbaum F.**, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 \cdot H_2O$.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Kerschbaum F. und **Kremann R.**, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems $H_2SO_4 . H_2O$.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Bildungswärme, Zur Kenntnis der — des Systems $H_2SO_4 . H_2O$.
Kremann R. und Kerschbaum F., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

$H_4SO_4 . H_2O$, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems —.
Kremann R. und Kerschbaum F., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Kremann R. und **Decolle W.**, Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Decolle W. und **Kremann R.**, Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., II b. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Fluorwasserstoffsäure, Zur Zweibasizität der —.
Kremann R. und Decolle W., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Kremann R., Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 821—828.

Dissoziationsgrad, Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 821—828.

Kailan A., Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 829—848.

Kerschbaum F. und **Kremann R.**, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems H_2SO_4, H_2O.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Bildungswärme, Zur Kenntnis der — des Systems H_2SO_4, H_2O.
Kremann R. und Kerschbaum F., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

H_2SO_4, H_2O, Zur Kenntnis der Bildungswärme des Systems —
Kremann R. und Kerschbaum F., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 813—818.

Kremann R. und **Decolle W.**, Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Decolle W. und **Kremann R.**, Zur Zweibasizität der Fluorwasserstoffsäure.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Fluorwasserstoffsäure, Zur Zweibasizität der —.
Kremann R. und Decolle W., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 819—820.

Kremann R., Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 821—828.

Dissoziationsgrad, Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren.
Kremann R., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 821—828.

Kailan A., Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk.
Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 829—848.

Alkohol, Über das Entwässern von — mit Kalk.
Kailan A., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 829—848.

Rosinger H., Über Kondensationsprodukte von Glyoxal und Isobutyraldehyd. Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Glyoxal, Über Kondensationsprodukte von — und Isobutyraldehyd.
Rosinger H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Isobutyraldehyd, Über Kondensationsprodukte von Glyoxal und —.
Rosinger H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Kondensationsprodukte, Über — von Glyoxal und Isobutyraldehyd.
Rosinger H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Acetaldehyd, Ein Kondensationsprodukt des — mit Isobutyraldol, siehe »Über ein Kondensationsprodukt von Glyoxal und Isobutyraldehyd«.
Rosinger H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Isobutyraldol, Ein Kondensationsprodukt des — mit Acetaldehyd; siehe »Über ein Kondensationsprodukt von Glyoxal und Isobutyraldehyd«.
Rosinger H., Sitz. Ber. der Wiener Akad., IIb. Abt., Bd. 116 (1907), p. 849—862.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

